

Vergleichende Untersuchungen zur Zellstoffbleiche mit chlorhaltigen und chlorfreien Bleichmitteln

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Matthias Schacht
aus Marburg/Lahn

Berichterstatter :	Prof. Dr. phil. E. Gruber
Mitberichterstatter :	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung :	18.05.2000
Tag der mündlichen Prüfung :	10.07.2000

Darmstadt 2000

D17

Lebenslauf

Persönliches:

Name: Matthias Schacht
Geburtsdatum: 01.10.1967
Geburtsort: Marburg
Eltern: Werner Schacht
Maria Schacht, geb. Daase
Familienstand: ledig

Ausbildung:

1974 – 1978: Grundschule Kirchhain
1978 - 1987: Gesamtschule Kirchhain
Juli 1987 - Sept. 1988: Wehrdienst
Oktober 1988 –Juni 1995: Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt
Dezember 1991: Diplom-Ingenieur - Vorexamen
Juni 1994: Diplom-Ingenieur - Hauptprüfung
August 1994 - Juni 1995: Diplomarbeit auf dem Thema „*Terpolymerisation von nicht homopolymerisierbaren Monomeren*“ bei Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun im Deutschen Kunststoffinstitut (Darmstadt)
August 1995 – Juni 1998: Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotionsarbeit bei Prof. Dr. phil. E. Gruber am Institut für Makromolekulare Chemie (Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe) der Technischen Universität Darmstadt
seit Feb. 1999: Entwicklungsingenieur bei Giesecke & Devrient in München

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, im Mai 2000

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. phil. E. Gruber im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von August 1995 bis Januar 1999 durchgeführt.

Herrn Prof. Gruber möchte ich an dieser Stelle für das Ermöglichen dieser Arbeit, für sein förderndes Interesse und seine zahlreichen Unterstützungen ganz besonders danken.

Herrn Dr. -Ing. W. Schempp danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und für viele hilfreiche Ratschläge.

Allen Kollegen und Mitarbeitern des Arbeitskreises Makromolekulare Chemie Nachwachsender Rohstoffe danke ich für die vielen Diskussionen in einer immer guten Arbeitsatmosphäre.

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	Einfluss der Bleiche auf das Eigenschaftsprofil von Zellstoffen	2
1.1.1	Technologische Eigenschaften von Zellstoffblättern.....	3
1.1.1.1	Optische Eigenschaften	3
1.1.1.2	Festigkeitseigenschaften.....	4
1.1.1.3	Alterungsverhalten	4
1.1.1.3.1	Weißgraddifferenz	7
1.1.1.3.2	Vergilbungszahl nach DIN 6167	7
1.1.1.3.3	Differenzen der L [*] -, a [*] -, und b [*] -Werte im CIELab –System....	8
1.1.2	Analytische Kenngrößen	8
1.1.2.1	Kappa-Zahl.....	8
1.1.2.2	Gehalt an Carboxylgruppen.....	8
1.1.2.3	Gehalt an Carbonylgruppen	9
1.1.2.4	Grenzviskositätszahl (GVZ).....	10
1.1.2.5	Weißgrad.....	10
1.1.2.6	Opazität.....	12
1.1.2.7	L [*] -, a [*] - und b [*] -Werte	12
1.1.2.8	Reißlänge.....	13
1.1.3	Korrelation technologischer und analytischer Eigenschaften	14
1.2	Technologische Aspekte der Zellstoffbleiche.....	16
1.2.1	Technologie der Bleichstufen	18
1.2.1.1	Technologie der Sauerstoffbleiche	18
1.2.1.2	Technologie der Ozonbleiche.....	18
1.2.1.3	Technologie der Wasserstoffperoxidbleiche.....	18
1.2.1.4	Technologie der Chlorbleiche.....	19
1.2.1.5	Technologie der Hypochloritbleiche.....	19
1.2.2	Bleichsequenzen	20
2	Theoretischer Teil	22
2.1	Aufbau der Zellstoffe.....	22
2.1.1	Cellulose.....	23
2.1.2	Polyosen (Hemicellulosen) als Copolysaccharide	25
2.1.3	Lignin.....	29
2.1.4	Reaktionen beim sauren Sulfit-Aufschluss	31
2.1.5	Chromophore im Faserstoff und Papier.....	32
2.1.5.1	Bildung von chromophoren Gruppen während der hitze-induzierten Vergilbung.....	35
2.1.5.2	Bildung von chromophoren Gruppen während der licht-induzierten Vergilbung.....	36
2.2	Reaktionen in den Bleichstufen	37
2.2.1	Reaktionen in den sauerstoffbasierenden Bleichstufen.....	37

2.2.1.1	Alkali/Sauerstoffstufe (O)	37
2.2.1.2	Ozonstufe (Z)	42
2.2.1.3	Wasserstoffperoxidstufe (P)	46
2.2.2	Reaktionen in den Stufen mit chlorhaltigen Bleichmitteln	48
2.2.2.1	Chlorstufe (C)	48
1.1.1.2	Alkaliextraktion (E)	53
1.1.1.3	Hypochloritstufe (H)	53
3	Durchgeführte Versuche	57
3.1	Alkali/Sauerstoffstufe (O)	57
3.2	Ozonstufe (Z)	58
3.3	Wasserstoffperoxidstufe (P)	60
3.4	Chlorstufe (C)	61
3.5	Alkaliextraktion (E)	61
3.6	Hypochloritstufe (H)	62
4	Ergebnisse der Bleichversuche	63
4.1	Alkali/Sauerstoff - Behandlung (O-Stufe)	63
4.1.1	Ausbeute	63
4.1.2	Entwicklung der Kappa-Zahl	63
4.1.3	Entwicklung der Grenzviskositätszahl (GVZ)	64
4.1.4	Entwicklung des Säuregruppengehalts	65
4.1.5	Entwicklung des Carbonylgruppengehalts	66
4.1.6	Entwicklung des Weißgrades	66
4.1.7	Entwicklung der Reißlängen	67
4.2	Ozon - Behandlung (Z-Stufe)	68
4.2.1	Ausbeute	68
4.2.2	Entwicklung der Kappa-Zahl	68
4.2.3	Entwicklung der Grenzviskositätszahl	70
4.2.4	Entwicklung des Säuregruppengehalts	71
4.2.5	Entwicklung des Carbonylgruppengehalts	71
4.2.6	Entwicklung des Weißgrades	72
4.2.7	Entwicklung der Reißlängen	73
4.3	Wasserstoffperoxid - Behandlung (P-Stufe)	74
4.3.1	Ausbeute	74
4.3.2	Entwicklung der Kappa-Zahl	74
4.3.3	Entwicklung der Grenzviskositätszahl	76
4.3.4	Entwicklung des Säuregruppengehalts	77
4.3.5	Entwicklung des Carbonylgruppengehalts	77
4.3.6	Entwicklung des Weißgrades	78
4.3.7	Entwicklung der Reißlängen	79

4.4 Chlor/Alkali - Behandlung (C-E-Stufe)	80
4.4.1 Ausbeute	80
4.4.2 Entwicklung der Kappa-Zahl.....	81
4.4.3 Entwicklung der Grenzviskositätszahl	82
4.4.4 Entwicklung des Säuregruppengehalts	82
4.4.5 Entwicklung des Carbonylgruppengehalts.....	83
4.4.6 Entwicklung des Weißgrades	84
4.4.7 Entwicklung der Reißlängen.....	84
4.5 Hypochloritbehandlung (H-Stufe).....	85
4.5.1 Ausbeute	85
4.5.2 Entwicklung der Kappa-Zahl.....	85
4.5.3 Entwicklung der Grenzviskositätszahl	86
4.5.4 Entwicklung des Säuregruppengehalts	87
4.5.5 Entwicklung des Carbonylgruppengehalts.....	88
4.5.6 Entwicklung des Weißgrades	89
4.5.7 Entwicklung der Reißlängen.....	90
5 Korrelationen der ermittelten Größen	92
5.1 Korrelation der chemischen Messgrößen	92
5.1.1 Saure Gruppen.....	92
5.1.1.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)	94
5.1.1.2 Ozonstufe (Z)	95
5.1.1.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)	97
5.1.1.4 Chlorstufe (C).....	98
5.1.1.5 Hypochloritstufe (H).....	99
5.1.1.6 Gesamtbetrachtung.....	100
5.1.2 Carbonylgruppen	102
5.1.2.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)	102
5.1.2.2 Ozonstufe (Z)	104
5.1.2.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)	106
5.1.2.4 Chlorstufe (C).....	108
5.1.2.5 Hypochloritstufe (H).....	108
5.1.2.6 Gesamtbetrachtung.....	111
5.1.3 Grenzviskositätszahlen (GVZ)	112
5.1.3.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)	112
5.1.3.2 Ozonstufe (Z)	113
5.1.3.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)	115
5.1.3.4 Chlorstufe (C).....	116
5.1.3.5 Hypochloritstufe (H).....	117
5.1.3.6 Gesamtbetrachtung.....	118

5.2	Korrelation der Messgrößen aus papiertechnischen Untersuchungen	119
5.2.1	Festigkeitseigenschaften (Reißlänge)	120
5.2.1.1	Alkali/Sauerstoffstufe (O)	120
5.2.1.2	Ozonstufe (Z)	121
5.2.1.3	Wasserstoffperoxidstufe (P)	122
5.2.1.4	Chlorstufe (C)	123
5.2.1.5	Hypochloritstufe (H)	123
5.2.1.6	Zusammenfassung der Reißlängenveränderungen	125
5.2.2	Optische Eigenschaften	126
5.2.2.1	Weißgrad	126
5.2.2.1.1	Alkali/Sauerstoffstufe (O)	126
5.2.2.1.2	Ozonstufe (Z)	127
5.2.2.1.3	Wasserstoffperoxidstufe (P)	129
5.2.2.1.4	Chlorstufe (C)	131
5.2.2.1.5	Hypochloritstufe	131
5.2.2.1.6	Zusammenfassung der Weißgradergebnisse	132
5.2.2.2	Opazität	133
5.2.2.2.1	Alkali/Sauerstoffstufe (O)	134
5.2.2.2.2	Ozonstufe (Z)	135
5.2.2.2.3	Wasserstoffperoxidstufe (P)	136
5.2.2.2.4	Chlorstufe (C)	137
5.2.2.2.5	Hypochloritstufe (H)	138
5.2.2.2.6	Gesamtbetrachtung der Opazität	139
5.2.2.3	$L^* a^* b^*$ - Werte	140
5.2.2.3.1	Alkali/Sauerstoffstufe (O)	141
5.2.2.3.2	Ozonstufe (Z)	142
5.2.2.3.3	Wasserstoffperoxidstufe (P)	143
5.2.2.3.4	Chlorstufe (C)	144
5.2.2.3.5	Hypochloritstufe (H)	145
5.2.2.3.6	Gesamtbetrachtung der a^* - und b^* -Werte	146
5.2.3	Vergilbungseigenschaften	148
5.2.3.1	Thermische Vergilbung	148
5.2.3.1.1	Alkali/Sauerstoffstufe (O)	148
5.2.3.1.2	Ozonstufe (Z)	149
5.2.3.1.3	Wasserstoffperoxidstufe (P)	152
5.2.3.1.4	Chlorstufe (C)	154
5.2.3.1.5	Hypochloritstufe (H)	155
5.2.3.1.6	Gesamtbetrachtung der thermischen Vergilbung	158
5.2.3.2	Lichtinduzierte Vergilbung	160
5.2.3.2.1	Alkali/Sauerstoffstufe (O)	160
5.2.3.2.2	Ozonstufe (Z)	162

5.2.3.2.3	Wasserstoffperoxidstufe (P).....	164
5.2.3.2.4	Chlorstufe (C)	165
5.2.3.2.5	Hypochloritstufe (H)	166
5.2.3.2.6	Gesamtbetrachtung der lichtinduzierten Vergilbung	167
6	Experimenteller Teil	170
6.1	Verwendeter Zellstoff	170
6.2	Herstellung der Bleichmittel	170
6.3	Durchführung der Bleichen	171
6.3.1	Durchführung der alkalischen Sauerstoffstufe (O-Stufe)	171
6.3.2	Durchführung der Ozonstufe (Z-Stufe)	172
6.3.3	Durchführung der Peroxidstufe (P-Stufe)	174
6.3.4	Durchführung der Chlorstufe (C-Stufe)	174
6.3.5	Durchführung der alkalische Extraktionsstufe (E-Stufe)	175
6.3.6	Durchführung der Hypochloritstufe (H-Stufe).....	175
6.4	Chemische Charakterisierung der Zellstoffe	175
6.4.1	Bestimmung der Kappa-Zahl.....	175
6.4.2	Bestimmung der anionischen Gruppen	176
6.4.3	Bestimmung der Carbonylgruppen	177
6.4.4	Bestimmung der Grenzviskositätszahl.....	177
6.5	Papiertechnische Untersuchungen	177
6.5.1	Mahlung der Zellstoffe	177
6.5.2	Bestimmung des Mahlgrades	177
6.5.3	Blattbildung und Trocknung.....	178
6.5.4	Bestimmung der Reißlänge und des Bruchwiderstandes	178
6.5.5	Bestimmungen von Weißgrad und Opazität	179
6.6	Simulierung der Alterung von Papier	179
6.6.1	Thermische Alterung	179
6.6.2	Lichtinduzierte Alterung	179
7	Zusammenfassung.....	180
8	Literatur.....	185

Abkürzungsverzeichnis

AHG	Anhydroglucose
C	Chlorbleichstufe
D	Chlordioxidbleichstufe
DP	Polymerisationsgrad (Degree of Polymerisation)
E	Extraktionsstufe mit NaOH
ECF	<u>E</u> lementar <u>c</u> hlor <u>f</u> rei
FiSi	Fichtensulfitzellstoff
GVZ	Grenzviskositätszahl
H	Hypochloritbleichstufe
lutro	lufttrocken
O	Alkali/Sauerstoffbleichstufe
otro	ofentrocken
P	Wasserstoffperoxidstufe
Q	Behandlungsstufe mit Komplexbildnern
TCF	<u>t</u> otal <u>c</u> hlor <u>f</u> rei (totaly chlorine free)
Z	Ozonbleichstufe

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Cellulose als nachwachsender Rohstoff stellt weltweit den größten Anteil an insgesamt industriell genutzten Naturstoffen dar. Der größte Teil der Cellulose wird dabei als Faserzellstoff in der Papierherstellung eingesetzt. Weiterhin spielt neben den Papierzellstoffen die Cellulose in Form hochreiner Chemiezellstoffe und Baumwoll-Linters als Rohmaterial für die Produktion von z.B. Rayon und Cellulose-derivaten eine wichtige Rolle.

Zur Zellstoffgewinnung aus Pflanzenstützgeweben, insbesondere aus Holz, wird das Fasergefüge, welches mittels Lignin und Polyosen (Hemicellulosen) zusammengehalten wird, im ersten Schritt durch einen chemischen Aufschluss (vorwiegend saures Sulfit- oder basisches Sulfatverfahren) weitgehend „aufgelöst“. Dabei wird ein großer Teil des sonst wasserunlöslichen Lignins abgebaut und in eine wasserlösliche Form überführt. Je nach dem herzustellenden Zellstoff gibt es einen optimalen Punkt, an dem der Aufschluss bei der Kochung unterbrochen wird, um keine größeren Faserschädigungen und Ausbeuteverluste zu erleiden. Der nach dem Aufschlussprozess erhaltene Zellstoff besteht neben Cellulose noch aus mehr oder weniger Hemicellulosen und Lignin.

Das Lignin ist dafür verantwortlich, dass der Zellstoff gefärbt ist. Da die Helligkeit eines Faserstoffes aber in beträchtlichem Maß dessen Gebrauchswert bestimmt, muss das zurückgebliebene Lignin (Restlignin) entfernt bzw. entfärbt werden. Das native Lignin im Holz ist cremefarben. Aus diesem Grund sind Hölzer mit hohem Ligningehalt, wie Fichte und Tanne, in nativem Zustand sehr hell. Die Farbänderung des Lignins, also die Bildung von Chromophoren, erfolgt durch Änderungen in der chemischen Struktur und wird durch UV-Strahlung, Temperatur oder Chemikalieneinfluss hervorgerufen. Die üblichen Farbänderungen in holzhaltigen Papieren beruhen dabei vorwiegend auf dem Einfluss von Licht. Die dunkle Farbe von Sulfatzellstoffen wird im wesentlichen durch die Kondensationsreaktionen, die unter Temperatur- und Chemikalieneinwirkung im Lignin ablaufen, verursacht.

Nach dem Aufschlussprozess ist die Bleiche der zweitwichtigste Prozessschritt bei der Zellstoffherstellung. Das nach der Kochung verbleibende Restlignin wird in der Bleiche mittels spezifisch wirkenden Chemikalien weitgehend herausgelöst (lignin-entfernende Bleiche). Dieser Prozess vollzieht sich unter größtmöglicher Schonung der Faserstruktur und des Polymerisationsgrades der Cellulose, die für die Faserfestigkeit verantwortlich sind. Wird während der Bleiche eine Zerstörung der farbtragenden Gruppierungen unter Beibehaltung des Lignins angestrebt, so spricht man von einer ligninerhaltenden Bleiche.

Aus Gründen des wachsenden Umweltbewusstseins der Verbraucher und der zellstoffherstellenden Industrie hat das Thema Zellstoffbleiche nach wie vor hohe

Bedeutung¹. Der Ersatz von Elementarchlor durch die Entwicklung von ECF-Bleichsequenzen (elementarchlorfrei) stellt weltweit bereits den Stand der Technik dar. Derzeitiges Forschungsinteresse besteht vor allem in der Entwicklung von Verfahren, welche unter Verzicht jeglicher chlorhaltiger Verbindungen eine effektive Bleiche ermöglichen. Dabei besteht das größte Problem darin, mit bestehenden ECF- und TCF-Sequenzen (total chlorfrei) die geforderte Qualität der Zellstoffe zu erreichen. Ein weiterer Entwicklungsschritt in die Richtung ökologischer Verfahren zur Herstellung von Zellstoffen liegt in der immer engeren Schließung der Stoffkreisläufe in den Bleichereianlagen.

Durch den Verzicht auf Chlor und später auch auf jegliche chlorhaltige Verbindungen der Bleiche wurde zu allererst die Effektivität der Bleiche beeinträchtigt. Da der Verbraucher aber in Bezug auf den optischen Anspruch keine Rückschritte in Kauf nimmt, konnten die Zellstoffe nur unter größerem Festigkeitsverlust auf die geforderten hohen Weißgrade gebracht werden. Erst durch Anpassung, meist eine Verlängerung, der Kochprozesse und durch die Optimierung der Bleichen konnten die Festigkeitsverluste gering gehalten werden.

Als moderne Bleichmittel werden industriell derzeit in Vorbleichstufen Sauerstoff und in den Endbleichstufen Wasserstoffperoxid eingesetzt. Als Bleichmittel für die Zukunft werden Ozon (Z) sowie Peressigsäure und andere Peroxiverbindungen untersucht und die Bleichsequenzen unter Berücksichtigung dieser Bleichmittel optimiert.

Durch den Wechsel der Bleichmittel von elementarem Chlor über chlorhaltige Verbindungen bis hin zu Bleichsequenzen, welche ausschließlich mit sauerstoffbasierenden Chemikalien durchgeführt werden, kann es neben den oben genannten Verschlechterungen des Verhältnisses Weißgrad zu Festigkeit noch zu anderen Veränderungen der Zellstoffe kommen. Neben einer veränderten Selektivität des Bleichmittels gegenüber Lignin und Cellulose wurden nach der Bleiche weitere Unterschiede in den Zellstoffen festgestellt. Durch die rein oxidativen Wirkungen der sauerstoffbasierenden Bleichmittel kommt es z.B. zu unterschiedlichen Anteilen an Carbonyl- und Carboxylgruppen in den Zellstoffen. Neben allgemeinen Problemen bei der Lagerfähigkeit der Chemikalien und den höheren Kosten der „neuen“ Bleichmittel wurde eine enorme Empfindlichkeit der Bleichmittel gegenüber Schwermetallionen festgestellt. Bisher ist es insgesamt nicht gelungen, TCF-Bleichsequenzen so zu führen, dass weder ein qualitativer noch ein größerer ökonomischer Nachteil gegenüber einer klassischen oder zumindest elementarchlorfreien Bleiche akzeptiert werden muss.

1.1 Einfluss der Bleiche auf das Eigenschaftsprofil von Zellstoffen

Wie jeder chemische Prozess zieht auch die Bleiche Veränderungen an den Zellstoffen nach sich. Je nach herzustellendem Faserstoff werden unterschiedliche

Bleichprozesse angewandt. Bei Zellstoffen, die mit dem Ziel einer hohen Ausbeute hergestellt wurden, ist der Restligningehalt hoch. Es wäre nicht sinnvoll, mit den im Vergleich zu den Aufschlusschemikalien teuren Bleichchemikalien das Lignin aus dem Zellstoff herauszulösen. Vielmehr ist es bei diesen Stoffen angebracht, eine Weißgradsteigerung unter Beibehaltung des Ligningehaltes im Faserstoff durchzuführen. Hierzu werden die chromophoren Gruppen des Lignins vernichtet und der Zellstoff aufgehellt. Bei Zellstoffen, bei denen der Aufschluss mit dem Ziel durchgeführt wurde, einen möglichst hohen Anteil des Lignins aus den Fasern zu entfernen, ist es sinnvoll, das nach dem Aufschluss noch verbliebene Restlignin durch ein ligninentfernendes Bleichmittel herauszulösen. Ein Problem, das besonders bei der ligninentfernenden Bleiche bei Zellstoffen mit niedrigem Ligningehalt ins Gewicht fällt ist, dass bei einer nur wenig selektiven Reaktion des Bleichmittels mit den verschiedenen chemischen Komponenten des Faserstoffs eine erhebliche Schädigung der Cellulose eintritt.

1.1.1 Technologische Eigenschaften von Zellstoffblättern

Die Eigenschaften eines Papiers beruhen zu einem wesentlichen Teil auf den inhärenten Eigenschaften der zu seiner Herstellung eingesetzten Faserstoffe. Zellstoff ist die wichtigste Komponente hochwertiger Papiere. Zur Beurteilung seiner Eignung für die Papierherstellung dienen Untersuchungen an Zellstoffblättern, die in möglichst analoger Weise wie Papier hergestellt wurden.

Die im folgenden besprochenen Merkmale sind auf diesem Weg für die Papierherstellung ermittelten charakteristischen Eigenschaften von Zellstoffblättern, die entsprechend Zellcheming-Merkblatt V/8/76² hergestellt werden.

1.1.1.1 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften, die durch den Bleichprozess verändert werden sollen, sind die wichtigsten zu verändernden Merkmale der Zellstoffe. Dabei wird neben einem möglichst hohem Weißgradgewinn ein möglichst geringer Verlust an Opazität angestrebt. Da der Bedarf an hochweißen Papieren trotz eines gestiegenen Umweltbewusstseins enorm groß ist, ist der Weißgrad der zuerst betrachtete Parameter. Die durch die Opazität gekennzeichnete Deckkraft eines Papiers spielt für den Endverbraucher im Vergleich zum Weißgrad auf den ersten Blick eine untergeordnete Rolle.

Diese ist jedoch für den Verarbeiter ebenfalls sehr wichtig, da sie die Verwendung dünnerer und leichtgewichtiger Papiere für die Herstellung von Druckerzeugnissen erlaubt. Die Eigenfarbe der Zellstoffe, die durch das Qualitätsmerkmal Weißgrad nicht direkt erfasst wird, spielt für die erreichbare Papierqualität direkt und damit bei der Papierproduktion im Rahmen der Qualitätskontrolle bzw. Qualitätssicherung und bei

der Farbrezepturberechnung ebenfalls eine wichtige Rolle.

1.1.1.2 Festigkeitseigenschaften

Neben den durch die Bleiche zu verbessernden optischen Eigenschaften dürfen die Festigkeitseigenschaften während der Bleiche nicht zu stark absinken, da sonst Probleme bei der Papierherstellung und –verarbeitung auf Papier- und in Druckmaschinen zu erwarten sind.

Die charakteristischen Festigkeitseigenschaften von Papieren lassen sich in zwei Kategorien einteilen:

- statische Festigkeiten (z.B. Reißlänge, Bruchwiderstand, Berstfestigkeit). Diese lassen eine Aussage über die Belastbarkeit des „intakten“ Papiers zu.
- dynamische Festigkeiten (z.B. Weiterreißarbeit, Durchreißfestigkeit). Diese Kennwerte liefern ein Maß für den Widerstand, den eine bereits beschädigte (im Test eingeschnittene) Papierprobe dem Weiter- oder Durchreißen entgegensetzt. Diese Messgröße ist von entscheidender Bedeutung, um eventuelle Abrisse in einer Papiermaschine zu vermeiden.

Bei den genannten Prüfverfahren handelt es sich um Prüfungen, bei denen indirekt das Faser-Faser-Bindungsvermögen der Zellstoffe gemessen wird. Eine weitere Methodengruppe zur Charakterisierung von Faserstoffen mittels Festigkeitswerten stellt das Messen von Einzelfaserfestigkeiten dar.

Da die Papiererzeugnisse bei ihrer Weiterverarbeitung und im Gebrauch am häufigsten von Zugkräften beansprucht werden, ist die Standardprüfung für Papier meist eine einachsige Zugprüfung.

1.1.1.3 Alterungsverhalten

Zusätzlich zu den direkten Gebrauchseigenschaften charakterisiert die Stabilität von mechanischen und optischen Eigenschaften die Alterungsbeständigkeit von Papier. Werkstoffe können sich im Laufe der Zeit irreversibel verändern. Ein Alterungsvorgang muss dabei nicht immer mit einer Verschlechterung von physikalischen Eigenschaften oder einer Schädigung des Werkstoffs verbunden sein. Er kann auch zu einer Vergütung von Materialien führen (z.B. Nachkondensation und Strahlenvernetzung bei Kunststoffen). Bei Papier bedingt der Alterungsvorgang immer eine Verschlechterung von physikalischen Eigenschaften. Während der Lagerung bzw. Verwendung von Papier ist dieses Temperatur- und Feuchtigkeitseinwirkungen sowie Strahlung und Luftverunreinigungen (vor allem Schwefeldioxid und Stickoxiden) ausgesetzt. Hierbei werden sowohl die mechanischen als auch die optischen Eigenschaften der Papiere beeinträchtigt. Die

Alterung des Papiers beinhaltet chemische (Chromophorenbildung, Abbau der Celluloseketten) und physikalische Veränderungen (Verhornung) des Materials. Die physikalischen Veränderungen von Papieren lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

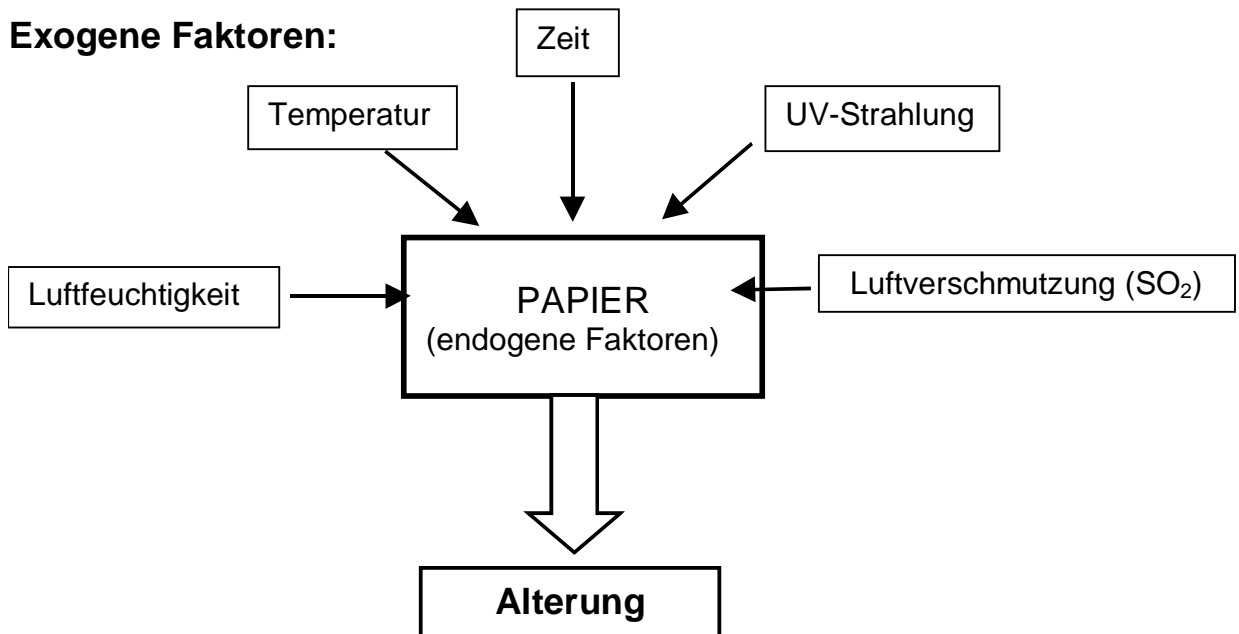
- Veränderungen der optischen Eigenschaften
- Veränderungen von mechanischen Eigenschaften.

Zu den relevanten optischen Eigenschaften zählen in erster Linie der spektrale Reflexionsfaktor (R_{457}), der spez. Streu- und Absorptionskoeffizient sowie der Farbort³. Bei den mechanischen Eigenschaften werden vorzugsweise Reißlänge, Null-Reißlänge, Weiterreißarbeit und Falzzahl beeinträchtigt.

Für die lichtinduzierte Weißgradveränderung werden vorwiegend radikalische Reaktionen an dem in Zellstoffen befindlichen Restlignin verantwortlich gemacht. Dabei werden mehrfach untereinander und mit den aromatischen Einheiten des Lignins konjugierte Doppelbindungssysteme gebildet, welche als chromophore Gruppen wirken. Die Hauptursache für eine Verfärbung der Faserstoffe wird der Bildung von α -Carbonylgruppen-substituierten Phenolen zugeschrieben⁴. Zu den Reaktionsmöglichkeiten der thermisch induzierten Vergilbung liegen bisher wenige Erkenntnisse vor. Man kann jedoch davon ausgehen, dass die thermische Vergilbung mit abnehmendem Ligningehalt ansteigt. Dies weist darauf hin, dass es sich dabei um eine Reaktion an den durch eine intensivere Bleiche geschädigten cellulosischen Bestandteilen handelt. Eine weitere Möglichkeit für Weißgradverluste bei der Alterung von Papier ergibt sich durch den Einsatz von chemischen Hilfsmitteln⁵. Auf diesen Aspekt soll im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter eingegangen werden.

Die Parameter, anhand derer die Alterung verfolgt wird, sind die sichtbaren und messbaren Auswirkungen der Alterungsvorgänge. Diese werden sowohl durch vielfältige exogene Einflussfaktoren (siehe Abbildung 1) als auch wesentlich durch endogene Faktoren (Faserstoffzusammensetzung, Ligningehalt und die bei der Herstellung eingesetzten Chemikalien) bestimmt. Bei der lichtinduzierten Vergilbung spielt dabei der Ligningehalt des Faserstoffs die entscheidende Rolle. Bei der thermischen Vergilbung sind hingegen der Abbau der Cellulose sowie Reaktionen an Polyosen von größerer Bedeutung.

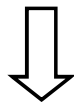
Exogene Faktoren:



Chemische Veränderungen

Chromophorenbildung

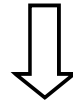
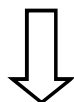
Abbau
Verhornung



Physikal. Änderungen

optische Eigenschaften

mechanische Eigenschaften



- Reflexionsfaktoren
- Streukoeffizient
- Absorptionskoeff.
- Farbort
- usw.

- Null-Reißlänge
- Reißlänge
- Falzzahl
- Weiterreißarbeit
- usw.

Abbildung 1: Ursachen und Wirkungen der Alterung bzw. Vergilbung von Papier.

Zur Charakterisierung des optischen Alterungsverhaltens von Zellstoffen können mehrere Kenngrößen herangezogen werden:

- Weißgraddifferenz
- Vergilbungszahl nach DIN 6167
- Differenzen im CIELab-Farbsystem

1.1.1.3.1 Weißgraddifferenz

Die Weißgraddifferenz zwischen unvergilbtem und vergilbtem Zustand des Materials (Faserstoff, Papiere, Verbundstoffe, Hilfsstoffe) wird vorwiegend als Kriterium für die Vergilbung verwendet. Sie basiert auf den spektralen Reflexionsfaktoren vor und nach der Alterung der Proben (u = unvergilbt; v = vergilbt)

$$\Delta R_{457}(\%) = R_{457,v}(\%) - R_{457,u}(\%)$$

Diese optische Kennzeichnung benötigt den geringsten messtechnischen Aufwand und ist durch einfache Auswertung gekennzeichnet. Ein entscheidender Nachteil, der auch die Grenze dieses Verfahrens aufzeigt ist, dass die Weißgraddifferenz keine Aussagen über Farbveränderungen liefern kann. Damit ist die Aussagekraft beschränkt, zumal eine Vergilbung ihrem Wesen nach gerade zu einer Farbänderung des Materials führt. Veränderungen, die ohne wesentliche Veränderung des Farbortes stattfinden, nennt man „Vergrauung“.

1.1.1.3.2 Vergilbungszahl nach DIN 6167⁶

Die Vergilbungszahl ergibt sich aus der Differenz der Gelbwerte zwischen unvergilbter und vergilbter Probe. Der Gelbwert G des Zellstoffs errechnet sich entsprechend DIN 6167 aus den Normfarbwerten X, Y, Z nach folgender Gleichung:

$$G = \frac{a \cdot X - b \cdot Z}{Y} * 100$$

wobei: a = 1,301 und b = 1,149 (bei Lichtart D 65 und 10°-Normalbeobachtung)

Die Vergilbungszahl V entspricht der Gelbwertedifferenz zwischen vergilbter und unvergilbter Probe:

$$V = G_v - G_u$$

1.1.1.3.3 Differenzen der L^{*}-, a^{*}-, und b^{*}-Werte im CIELab –System

Die genannten Kennzahlen eignen sich als Qualitätskriterien. Um aber Hinweise auf die zugrundeliegenden Alterungsmechanismen zu erhalten, ist eine detaillierte Kenntnis der Veränderung der Farbeigenschaften erforderlich. So lässt sich durch eine genaue Betrachtung der Helligkeitswerte (L^{*}-Wert) und der Farbwerte (a^{*}- und b^{*}-Wert) eine exakte Beurteilung der optisch wahrgenommenen Farbveränderung vornehmen.

1.1.2 Analytische Kenngrößen

1.1.2.1 Kappa-Zahl

Um den Erfolg des Aufschlusses und der Bleiche zu beurteilen, ist die Kappa-Zahl die erste Messgröße, die bestimmt wird. Diese ist nach DIN 54357 genormt. Zur Ermittlung der Kappa-Zahl wird die Zellstoffprobe mit einer bestimmten Menge an Kaliumpermanganatlösung versetzt und unter definierten Reaktionsbedingungen der Verbrauch dieses Oxidationsmittels gemessen. Unter der Annahme, dass das Permanganat unter diesen Bedingungen nur mit dem im Zellstoff vorhandenen Lignin reagiert, lässt sich über die Kappa-Zahl eine Aussage über den Grad der Delignifizierung (Aufschlussgrad) der Zellstoffe treffen. Ebenso ist eine Beurteilung der Bleichbarkeit bzw. die Wirksamkeit eines Bleichprozesses möglich. Der Verbrauch von Permanganat lässt sich in Gegenwart von anderen reduzierend wirkenden Substanzen allerdings nicht direkt dem Ligningehalt zuschreiben. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass neben dem Lignin noch weitere Bestandteile im Zellstoff oxidierbar sind, also ein gewisses Restreduktionspotential vorhanden ist. Des weiteren besteht die Möglichkeit, dass durch die Bleichprozesse mittels stark oxidierender Substanzen (z.B. Ozon) eine Abnahme der Oxidierbarkeit des „Gesamtzellstoffes“ zu registrieren ist, aber dieser Messwert keine Aussage über die Menge und die Struktur des Restlignins im Zellstoff zulässt. Um die Bleichwirkung unterschiedlicher Chemikalien also beurteilen zu können, ist eine alleinige Betrachtung der Kappa-Zahl nicht ausreichend. Sie lässt sich also zunächst nur als ein Maß für das Reduktionspotential des „Gesamtzellstoffes“ sehen.

1.1.2.2 Gehalt an Carboxylgruppen

Carboxylgruppen bzw. anionische Gruppierungen sind in technischen Papierzellstoffen, aber auch in sehr reinen Cellulosematerialien wie z.B. Baumwolllinters immer vorhanden, wenn auch nur in geringen Mengen. Zu den Ursachen zählen dabei die Oxidationsreaktionen bei allen technischen Vorgängen, die der Herstellung der Zellstoffe dienen. So entstehen anionische Gruppen bei den Abbaureaktionen während des Holzaufschlusses und durch die oxidierende Wirkung von Bleichchemikalien. Für das Vorhandensein von Carboxylgruppen im Zellstoff spielen

des Weiteren die Polyosen (Hemicellulosen) eine wesentliche Rolle. Vornehmlich sind in den Zellstoffen dabei die Uronsäuren in Form von Glucuronsäure, Galacturonsäure und Methylglucuronsäure als Bausteine enthalten.

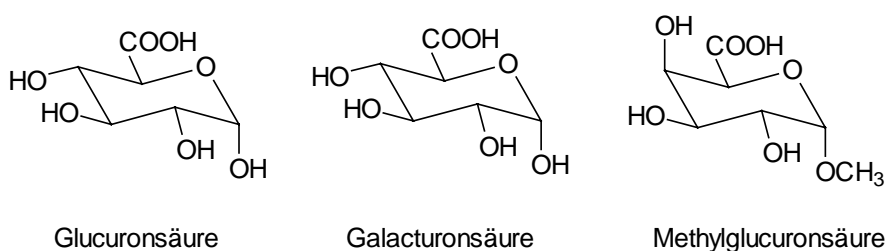


Abbildung 2: Uronsäurebausteine als Quelle für die Carboxylgruppen in Zellstoffen.

Untersuchungen von Lachenal et al.⁷ an enzymatisch isoliertem Lignin aus Nadelholzsulfatzellstoffen haben ergeben, dass durch die Reaktion mit Ozon eine starke Zunahme an COOH-Gruppen stattfindet. Das unbehandelte Lignin hatte dabei nach der Isolierung einen Carboxylgruppengehalt von 0,35 mol/kg Lignin, im ozonbehandelten Lignin wurde hingegen ein Wert von 2,25 mol/kg Lignin festgestellt. Zum Vergleich dazu wurde in mit Sauerstoff behandeltem Lignin ein Gehalt von 1,35 und in einem mit Wasserstoffperoxid behandeltem Lignin ein Gehalt von 1,25 mol/kg Lignin gefunden. In welchem Maße die Oxidation dabei aber die Lösungseigenschaften beeinflusst, wurde nicht untersucht. Aus dieser Betrachtung wird auch das starke Oxidationspotential des Ozons und die Affinität zum Lignin deutlich. Die Carboxylgruppen im Zellstoff wirken sich auf die technischen Verarbeitungsprozesse unter anderem in der Weise aus, dass sie die Adsorption von kationischen Polyelektrolyten, die bei der Papierherstellung als Retentions- und Entwässerungsmittel zugesetzt werden, entscheidend beeinflussen können.

1.1.2.3 Gehalt an Carbonylgruppen

Neben den Carboxylgruppen sind in den Zellstoffen noch Carbonylgruppen vorhanden, die ebenfalls durch die Wirkung der oxidierenden Substanzen generiert werden können. Im Gegensatz zu den Carboxylgruppen spielen die Carbonylgruppen aufgrund ihrer elektrischen Neutralität nur eine untergeordnete Rolle bei der Produktion von Papier und dem Einsatz von Papierhilfsmitteln.

Für die Vergilbung der Zellstoffe spielen die Carbonylgruppen allerdings eine wichtige Rolle. Der Gehalt an Aldehydgruppen steht dabei in Zusammenhang mit der Vergilbungstendenz einer Cellulose⁸. Nach der Bildung von Carbonylgruppen durch thermische Belastung kann es durch Kondensationsreaktionen zu Chromophorenbildung kommen⁹. Diese würde einer ähnlichen Reaktion wie bei der Karamelisierung von Zucker entsprechen.

1.1.2.4 Grenzviskositätszahl (GVZ)

Die Messung der Viskosität ist eine einfache und die am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung der Molekülgröße von Polymeren. Zwischen einer Viskositätserhöhung und der Molmasse eines Makromoleküls besteht folgende durch Staudinger, Mark und Houwink herausgefundene Beziehung:

$$[\eta] = k_m \cdot M^\alpha$$

Dabei stellt die Größe $[\eta]$ die Grenzviskositätszahl oder auch Staudinger-Index dar. M ist die Molmasse des gelösten Stoffes. k_m und α sind stoff- und lösungsmittelspezifische Konstanten. Sind die Konstanten des zu untersuchenden Polymer-Lösungsmittel-Gemischs bekannt, lässt sich somit durch Messung der Viskosität die Molmasse errechnen.

Für die nichtderivatisierte Cellulose stehen unterschiedliche Lösungsmittel zur Verfügung. Neben Kupfer(II)-tetraminhydroxid (Cuoxam, Schweizer Reagenz) und Kupfer(II)ethylendiaminhydroxid hat sich zur Lösung von Cellulose mit anschließender Viskositätsbestimmung der Eisen-Weinsäure-Tartrat-Komplex in Natronlauge („EWNN“) durchgesetzt. Weiterhin stehen als geeignete Lösungsmittel noch Ethylendiaminkomplexe des Cadmiums und des Nickels zur Verfügung, welche aber aufgrund der Giftigkeit der Metallkomponente in der Anwendung umstritten sind. Neben den Bestimmungen an underivatisierter Cellulose bestehen noch zahlreiche Möglichkeiten, durch polymeranaloge Reaktionen derivatisierte in organischen Lösungsmitteln lösliche Cellulosen zu untersuchen. Deren Nachteil besteht jedoch darin, dass unter den Bedingungen der Modifizierung der Cellulose auch eine Änderung in der Kettenlänge vorzugsweise infolge Kettenspaltung stattfinden kann.

1.1.2.5 Weißgrad

Das Hauptziel der Bleiche ist es, den Weißgrad bzw. die Helligkeit von Faserstoffen zu erhöhen. Beide Größen sind ein Maß für den Anteil des von der Probe reflektierten Lichtes. Weist eine Papierprobe einen Weißgrad von 100% auf, so entspricht dies dem Weißgrad eines BaSO_4 -Standards. Jeder Faserstoff enthält aber Substanzen, die das kurzwellige sichtbare Licht teilweise absorbieren, woraus ein mehr oder weniger starker Gelbstich der Stoffe resultiert. In Tabelle 1 sind exemplarisch einige Weißgrade von ungebleichten und gebleichten Zellstoffen aufgeführt.

Tabelle 1: Weißgrade verschiedener Faserstofftypen (Weißgrad von reinem BaSO₄-Pulver = 100%).

Zellstoff	ungebleicht	teilgebleicht	vollgebleicht
Sulfatzellstoff	30	55-65	70-85
Sulfitzellstoff	55-65	70-85	87-92
Neutralsulfithalbzellstoff	30-40	60-70	70-85
Holzschliff	55-65	70-85	-

Weißgrad und Helligkeit unterscheiden sich darin, dass der Weißgrad bei einer Schwerpunktwellenlänge von 457 nm und die Helligkeit bei 557 nm gemessen wird. Daraus resultieren bei den Faserstoffen größere Helligkeitswerte als Weißgradwerte. Für grafische Papiere werden zur Erhöhung des Weißgrades optische Aufheller eingesetzt¹⁰. Ihre Wirkungsweise beruht darauf, dass UV-Licht, also Strahlung im unsichtbaren Teil des Spektrums der elektromagnetischen Wellenlänge ($\lambda < 380\text{nm}$), durch die Aufhellermoleküle absorbiert und als langwelligeres Licht, nämlich blaues Licht, reflektiert wird. Dabei erfolgt eine teilweise oder völlige Kompensation der bestehenden Blaulücke der zur Papierherstellung verwendeten Faserstoffe (vergl. Abbildung 3). Da bei den vorliegenden Untersuchungen nur die optischen Eigenschaften der Zellstoffe interessierten, wurde in keinem Fall Aufheller verwendet.

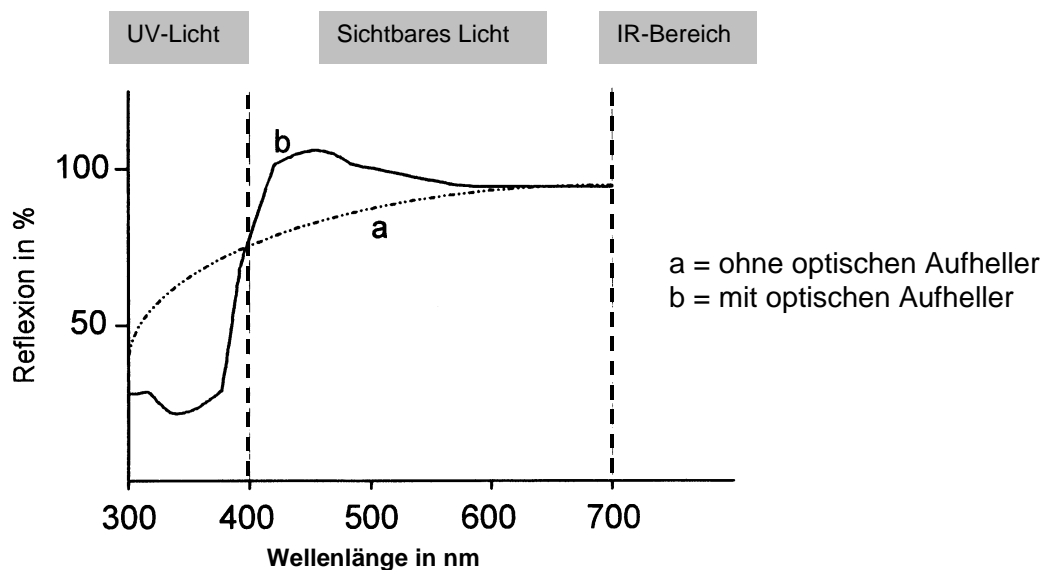


Abbildung 3: Reflexionskurven von Papier mit und ohne optischen Aufheller¹¹.

Setzt man bei der Papierherstellung optische Aufheller ein, ist es wichtig darauf zu achten, dass die Substanzen ein gutes Aufzieh- und Haftungsverhalten zeigen. Diese hängt von der Struktur und der chemischen Natur der Faseroberfläche ab und wird daher ebenfalls von Herstellungsschritten des Faserstoffs beeinflusst.

Weiterhin ist auch hier der Weißgrad der eingesetzten Faserstoffe von entscheidender Bedeutung, da die Effektivität des Aufhellers stark von der Grundhelligkeit des eingesetzten Faserstoffes abhängt. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist, wird die Energie für den aufhellenden Effekt im Bereich der UV-Strahlung absorbiert. Somit ist die Wirkung des Aufhellers von der Eigenabsorption der Zellstoffe in diesem Bereich abhängig. Bei Holzstoffen ist diese Absorption groß und der erreichte Effekt der Weißgradsteigerung somit klein. Gebleichte Zellstoffe haben hingegen eine geringere Absorption im UV-Bereich und der optische Aufheller kann sehr gut wirken.

1.1.2.6 Opazität

Der Begriff Opazität – abgeleitet von der schattenspendenden Pflanze „opacus“ – ist eine Maßzahl für die Lichtdurchlässigkeit von Papier. Bei der Herstellung von Druck- und Schreibpapieren ist das Durchscheinen der Druckfarbe bzw. Tinte eine störende Produkteigenschaft¹². Gemessen wird die Opazität über den Reflexionsfaktor und ist definiert als

$$O = \frac{R_0}{R_\infty} \cdot 100 \quad [\%],$$

wobei R_0 der Reflexionsfaktor des Blattes über einer schwarzen Unterlage ist und R_∞ der Eigenreflexionsfaktor des Blattes über einem Stapel des gleichen Papiers, der genügend dick ist, um ein Durchscheinen des Hintergrunds vollständig zu verhindern.

Wie stark das Papier Licht durchlässt, ist abhängig von der Art des Faserstoffes, der Art und der Intensität der Mahlung, Art und Menge an Füllstoffen und natürlich von der Dicke des Blattes. Die Opazität kann Werte zwischen 0% und 100% annehmen, wobei $O = 100\%$ bedeutet, dass unter den genormten Beleuchtungsbedingungen durch das Papier nichts mehr durchscheint.

1.1.2.7 L^* -, a^* - und b^* -Werte

Zur vollständigen Farbkennzeichnung, vor allem in der Farbproduktion, wird neben dem traditionellen CIE-Farbsystem (dargestellt durch das bekannte „Farbdreieck“) das von Judd-Hunter entwickelte und 1976 genormte, empfindungsgemäße CIELAB-Farbsystem (DIN 6174) angewendet. Der L^* -Wert gibt dabei die Lage auf der Hell-Dunkel-Achse, der a^* -Wert die Lage auf der Rot-Grün-Achse und der b^* -Wert die Lage auf der Gelb-Blau-Achse wieder. Dieses Farbsystem stellt eine mathematische

Transformation des CIE-Systems dar. Der Vorteil gegenüber dem CIE-Farbdreieck liegt darin, dass die mathematisch gleichen Abstände in dem Koordinatensystem auch physiologisch gleich empfundenen Farbunterschieden entsprechen. Abbildung 4 zeigt die anschauliche Raumdarstellung dieses Farbsystems¹³.

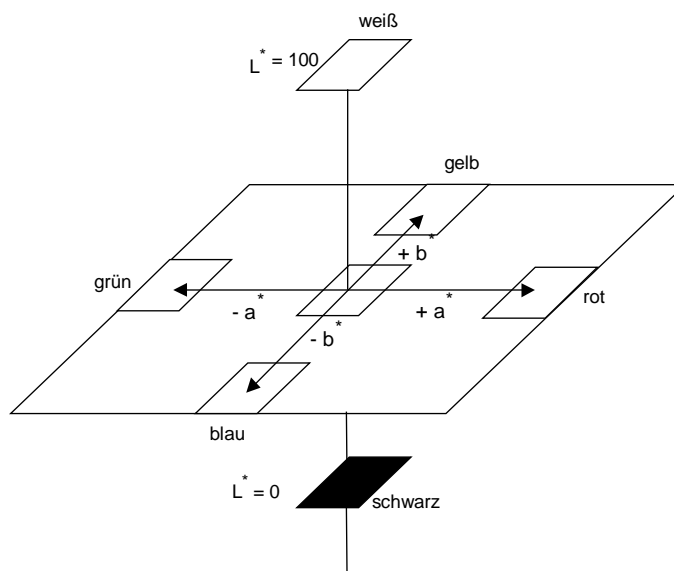


Abbildung 4: CIELAB-Farbsystem.

In der Praxis interessieren vor allem die auftretenden Farbunterschiede ΔL^* , Δb^* und Δa^* und die daraus resultierende Gesamtdifferenz ΔE , die sich nach der Formel

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

berechnet. Diese wird im allgemeinen als Farbabstand bezeichnet. Dabei lassen sich neben den optische Veränderungen, welche durch die Bleiche hervorgerufen werden, auch Veränderungen durch Alterungsprozesse beurteilen.

1.1.2.8 Reißlänge

Wie bereits oben erwähnt, spielt neben der optischen Reinheit des Papiers die Festigkeit eine enorme Rolle. Bei der Beurteilung eines Zellstoffs hinsichtlich seiner Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften von daraus hergestellten Papieren ist die sogenannte Reißlänge die erste betrachtete Messgröße. Dabei wird ein 1,5 cm breiter Papierstreifen zerrissen und die Bruchkraft, die zum Zerreißen der Probe notwendig ist, ermittelt.

Statt der Bruchkraft wird in der Praxis fast immer der damit korrelierte Wert der Reißlänge angegeben, der angibt, wie lange ein vertikal aufgehängter Papierstreifen sein müsste, damit er unter seinem Eigengewicht reißt.

1.1.3 Korrelation technologischer und analytischer Eigenschaften

Ein Grundproblem bei der Charakterisierung von Zellstoffen unterschiedlicher Herkunft besteht darin, dass die einzelnen Messgrößen in unterschiedlicher Weise auf die Veränderungen im untersuchten Stoff ansprechen, so dass die gewohnte Korrelation von Qualitätsmerkmalen und technologischen Eigenschaften nicht mehr gegeben ist.

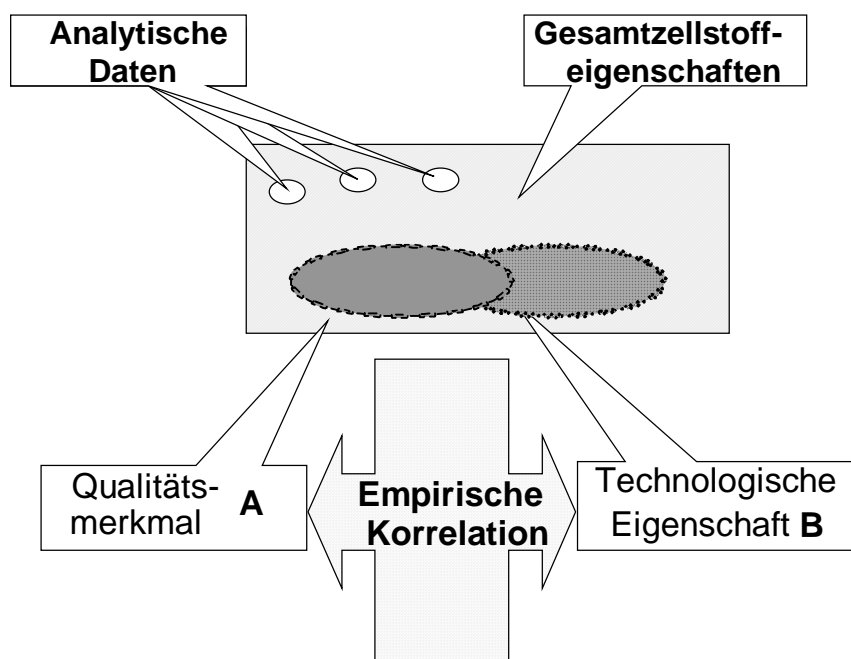


Abbildung 5: Analytische und technologische Beurteilungsmerkmale für Zellstoffe.

In Abbildung 5 ist schematisch dargestellt, dass durch eine analytische Messung immer nur eine bestimmte Detaileigenschaft bestimmt wird. Geeignete Qualitätskriterien sollen hingegen ein Eigenschaftsprofil erfassen, das sich mit dem der interessierenden technologischen Eigenschaft möglichst weitgehend decken sollte. Obwohl auch dieser Deckungsgrad meist sehr unvollständig ist, so gibt es doch in der Regel zwischen ihr und dem zugeordneten Qualitätsmerkmal empirisch gesicherte Korrelationen.

Im allgemeinen werden bei der Beurteilung der Bleichergebnisse die optischen Ergebnisse (Weißgrad und Opazität) und Festigkeitswerte (Reißlänge) betrachtet. Durch Korrelation aller Messwerte einschließlich der mechanischen Festigkeitswerte untereinander kann der Erfolg einer Bleichstufe bzw. einer kompletten Bleichsequenz ermittelt werden.

Werden neben diesen für die Papierherstellung ermittelten Parametern auch chemische Analysen der Zellstoffe durchgeführt, so wird zuallererst die Kappa-Zahl als Maß für die Ligninmenge, sowie die Viskosität als Maß einer eventuellen Celluloseschädigung gemessen. Bei den technologischen Weiterentwicklungen und

Optimierungen der Bleichsequenzen wurde zunächst nur auf die primären Parameter (Weiß- und Festigkeit) Wert gelegt. Inwieweit die Umstellungen der Aufschlussverfahren und der Bleichtechnologien weitere Auswirkungen auf die chemische Struktur der Zellstoffe haben, blieb zunächst unbeobachtet.

Bei der Bestimmung der Kappa-Zahlen, die durch den Verbrauch von Kaliumpermanganat ermittelt werden, stellte sich heraus, dass durch die Anwesenheit von Hexenuronsäuren diese Kenngröße nicht mehr als direktes Maß für den Ligningehalt dienen kann. Jiebing und Gellerstedt¹⁴ ermittelten, dass durch einen Anteil an Hexenuronsäuren von 10mmol/kg Zellstoff ein erhöhter Verbrauch von Kaliumpermanganat auftritt und die Kappa-Zahl um einen Wert von 0,84 bis 0,86 Einheiten zu hoch liegt. Dies könnte aber gerade bei Zellstoffen, welche mit Ozon gebleicht werden, von Bedeutung sein.

Für die papiertechnischen Eigenschaften wurde herausgefunden, dass sich bereits bei der Mahlung unterschiedlich gebleichter Zellstoffe diese sehr unterschiedlich verhalten können. Die Ergebnisse von Lumainen¹⁵ wurden allerdings mit kommerziell erhaltenen Zellstoffen verschiedener Herkunft erzielt, so dass nicht sichergestellt ist, dass die beobachteten Differenzen tatsächlich auf der unterschiedlichen Bleiche dieser Stoffe beruhen. Auch die Untersuchungen von Ebeling und Hoppe¹⁶ zeigen dabei Unterschiede bei ECF- und TCF-Zellstoffen. Wird mit einer TCF-Bleiche der gleiche Weißgrad der Zellstoffe durch eine verlängerte Kochung und eine stärkere Wasserstoffperoxidbleiche angestrebt, ist mit einer Abnahme der Festigkeitswerte zu rechnen. Durch die Integration einer Ozonstufe lässt sich bei gleichem Weißgrad eine Verringerung des Festigkeitsverlustes erzielen. Die Kompensation der mechanischen Werte wird jedoch von einem starken Abfall des Polymersationsgrades der Cellulosen begleitet¹⁷.

Den Einfluss von Carbonyl- und Carboxylgruppen auf die Weißgradstabilität wurde bereits 1968 von Sjöström et al. untersucht¹⁸. Inwieweit sich dieser Einfluss der Fremdgruppen auf die Weißgradstabilität durch den Wechsel der Bleichtechnologien von Chlorbleichen über ECF- bis hin zu modernen TCF-Bleichen übertragen lässt, wurde bisher nicht erforscht.

In Bezug auf die Papierherstellung wurde ein anderes Verhalten gegenüber Papierhilfsmitteln festgestellt. Weiterhin wurde eine veränderte Weißgradstabilität beobachtet¹⁹.

Wie bereits erwähnt, wurden die meisten Untersuchungen an Zellstoffen unterschiedlicher Herkunft mit einer unterschiedlichen „Vorgeschichte“ durchgeführt. Damit ist aber eine vergleichende Betrachtung zwischen den unterschiedlichen Bleichsequenzen nur schwer möglich. Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit der Bleiche von Zellstoffen, die mit neueren Aufschlussverfahren (z.B. Methanol-

Sulfit- und ASAM-Verfahren) gewonnen wurden. Ein Vergleich der Ergebnisse mit den klassisch gebleichten Zellstoffen ist damit aber nicht mehr gegeben.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen umfassenden Überblick über die Wirkung der Bleichparameter auf die Struktur der Zellstoffe und die daraus resultierenden papiertechnischen Eigenschaften zu geben. Dazu werden möglichst viele Parameter von gebleichten Zellstoffen für die unterschiedlichen Bleichsequenzen mit chlorhaltigen und mit sauerstoffbasierenden Bleichmitteln ermittelt und miteinander verglichen. Besonderer Wert soll dabei auf die Korrelationen der Messgrößen miteinander gelegt werden, um Zusammenhänge und Effekte zwischen den Messgrößen und den veränderten Bleichbedingungen aufzuklären. Dabei sollen bei den einzelnen Bleichstufen die relevanten Versuchsbedingungen variiert werden, um Effekte durch die unterschiedlichen Bedingungen erklären zu können. Ein weiterer Schwerpunkt wird auf den Vergleich der thermischen und lichtinduzierten Vergilbung der erhaltenen Zellstoffe gelegt.

1.2 Technologische Aspekte der Zellstoffbleiche

Die historische Entwicklung der Bleiche beginnt im 18. Jahrhundert und war zunächst auf das Bleichen von Tüchern und Geweben beschränkt. Für die Entwicklung der Bleiche war die Entdeckung des Chlors von Scheele im Jahre 1774 von entscheidender Bedeutung. Berthollet entdeckte 1785 die bleichende Wirkung von elementarem Chlor. Kurze Zeit später wurde durch Einleiten des Chlors in Pottaschelösung, erneut durch Berthollet, eine brauchbare Bleichflüssigkeit gefunden. Diese Bleichlauge (Kaliumhypochloritlösung) wurde in Javelle bei Paris kommerziell hergestellt und unter dem Namen Eau de Javelle verkauft. Durch die Entwicklung der Chlor-Alkali-Elektrolyse konnte Chlor in ausreichender Menge hergestellt werden. Auch die Entwicklungen durch den ersten Weltkrieg, Chlor als Kampfgas einzusetzen und somit verbesserte Transporteinrichtungen zu entwickeln, steigerte die Verfügbarkeit von Chlor. Somit war es den Fabriken möglich, selbst Hypochloritlösungen durch Einleiten von Chlorgas in Kalkmilch herzustellen. Wiederum ausgelöst durch den erste Weltkrieg kam es zur Entwicklung mehrstufiger Bleichsequenzen. Der hohe Bedarf an Nitrocellulose und die geringe Verfügbarkeit von Baumwollinterns ließen die Entwicklung der mehrstufigen Bleichen zur Gewinnung von hochreinen Holzzellstoffen folgen. Um 1930 bestanden die Bleichsequenzen aus hintereinander geschalteten Chlor- (C) und Hypochloritstufen (H) mit dazwischen geschalteten alkalischen Extraktionsstufen (E). Der nächste Schritt zur Verbesserung der Bleichen konnte durch die Einführung von Chlordioxid (D) erreicht werden. Hochweiße Sulfatzellstoffe mit einem Weißgrad von 90% wurden in den 60er Jahren durch eine C-E-H-D-E-D Sequenz erzielt. Die weiteren Entwicklungen der Zellstoffbleiche wurden zunehmend von der Verschärfung der Abwassersituation und verstärktem Umweltbewusstsein beeinflusst, was zu einem systematischen Ersatz

von Chlor und chlorhaltigen Bleichmitteln durch Sauerstoff und Peroxidverbindungen geführt hat.

Wasserstoffperoxid, in der Bleichtechnologie kurz „Peroxid“ genannt (P), war bereits seit langem bekannt und wurde erstmals 1941 zur großtechnischen Bleiche von Holzschliff verwendet. In geringerem Maße wurde Peroxid auch in den Endbleichstufen von Sulfite- und Sulfatzellstoffen eingesetzt.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Entwicklung umweltfreundlicher Bleichereien wurde durch die Bleiche mittels Sauerstoff unter Druck erreicht. Damit konnte eine Vordelignifizierung der Zellstoffe unter Verzicht auf Elementarchlor durchgeführt werden und somit eine Entlastung der Abwässer erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit, die Menge an chlororganischen Verbindungen in den Abwässern zu verringern, stellt der teilweise oder vollständige Ersatz des Elementarchlors durch Chlordioxid dar. Aufgrund des Verhältnisses der Oxidations-Äquivalent-Gewichte 13,5% bei Chlordioxid und 35,5% bei Chlor kommt bei gleichem Aktivchloreinsatz unter Verwendung von Chlordioxid ca. 2,6mal weniger Chlor ins Abwasser als durch Elementarchlor. Noch wichtiger ist, dass Chlordioxid im Gegensatz zu Chlor nur oxidierend und kaum chlorierend wirkt, so dass nur äußerst geringe Mengen an chlororganischen Verbindungen gebildet werden.

Zur Zeit arbeiten nahezu alle zellstofferzeugenden Fabriken mit einer Vordelignifizierung mittels Sauerstoff unter Verzicht auf Elementarchlor. Der Einsatz von Sauerstoff als Bleichmittel hat außer der ökologischen auch eine ökonomische Seite. Die klassischen Bleichmittel Chlor und Chlordioxid sind in den vergangenen Jahren erheblich im Preis gestiegen. Sauerstoff ist hingegen, aufgrund des geringeren Energieverbrauchs bei der Herstellung, eine relativ günstige Chemikalie. Mit dem Verzicht auf Chlor war der Schritt zur ECF-Bleiche (**E**lementar-**C**hlor-**F**rei) gemacht. 1992 arbeiteten bereits alle schwedischen Zellstofffabriken nach ECF-Methoden. Unter Verzicht auf jegliche chlorhaltige Verbindungen wurde die Entwicklung der TCF-Bleiche (**T**otal-**C**hlor-**F**rei) vorangetrieben. Dabei werden neben Sauerstoff und Wasserstoffperoxid auch Ozon (Z) und organische Persäuren eingesetzt. Der Einsatz von Ozon wird dabei jedoch erst in geringem Maße genutzt. Für die Zellstoffe, welche nach dem sauren Sulfitverfahren hergestellt wurden, ist die TCF-Bleiche heute bereits Stand der Technik. Die Zellstoffbleiche von Sulfatzellstoffen wird aber noch meist entsprechend einer ECF-Methode durchgeführt.

Durch das gestiegene Umweltbewusstsein der Zellstoffhersteller und Konsumenten könnte die Entwicklung zur chlorfreien Bleiche auch weiterhin anhalten. Objektiv verursachen ECF-Bleichen kaum eine höhere Umweltbelastung als TCF-Verfahren, wobei der geringere technologische Aufwand und die bessere Qualität der hergestellten Faserstoffe für ECF sprechen.

1.2.1 Technologie der Bleichstufen

1.2.1.1 Technologie der Sauerstoffbleiche

Die alkalische Sauerstoffstufe wurde als Ersatz für die Chlorstufe in den Bleichprozess integriert. In den meisten Zellstofffabriken Europas stellt die Delignifizierung mit der O-Stufe bereits den Stand der Technik dar. Industriell durchgeführte Sauerstoffbleichen werden dabei entweder im Hochkonsistenzbereich (HC) bei einer Stoffkonzentration von 30-35% oder im Mittelkonsistenzbereich (MC) bei 10% Stoffdichte durchgeführt. Bei der HC-Bleiche muss der Zellstoff entwässert werden. Vor dieser Entwässerung wird bereits ein Degradationsinhibitor, meist in Form von Magnesiumsulfat, zugesetzt. Anschließend erfolgt die Einmischung von Natronlauge und der Zellstoff wird mechanisch zerfasert (geflufft). Die Fluffung erfolgt, um die Faseroberfläche zu vergrößern und dem Sauerstoff einen gleichmäßigen Zutritt zum Zellstoff zu ermöglichen. HC-Bleichtürme werden unter einem Überdruck von 4-8 bar betrieben. In MC-Bleichen (10-12% Stoffdichte) werden „aufwärtsfließende“ Bleichtürme verwendet. Bei diesem Verfahren entfällt das Fluffen des Zellstoffes. Durch den hydrodynamischen Druck der Wassersäule über dem Zellstoff zu Beginn der Bleiche stehen die Bleichtürme nur unter einem geringen bzw. keinem zusätzlichem Überdruck. In den Bleichtürmen wird dabei mit Temperaturen von 50-130°C gearbeitet. Die maximale Delignifizierung in der Sauerstoffstufe beträgt ca. 50%²⁰.

1.2.1.2 Technologie der Ozonbleiche

Die großtechnische Ozonbleiche kommt heutzutage nur in wenigen Zellstofffabriken zum Einsatz. Großes Forschungsinteresse besteht z.Z. in der Einführung des Ozons in die unterschiedlichen Bleichsequenzen. Aufgrund der Aggressivität und des Gefahrenpotentials des Ozons sind dabei aber große anlagentechnische Veränderungen an den Bleichaggregaten notwendig. Bei der Ozonbleiche muss der Zellstoff auf einen möglichst niedrigen pH-Wert eingestellt werden. Für die Bleiche im HC-Bereich wird der Zellstoff anschließend entwässert und zur Vergrößerung der Faseroberfläche in einem Refiner geflufft. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Durchführung der Ozonbleiche im MC-Bereich bei einer Stoffdichte von 10%. Da das Ozon eine schlechte Löslichkeit in Wasser besitzt, muss dabei aber unter einem Ozonüberdruck gearbeitet werden. Für beide Bleicharten wird eine möglichst niedrige Reaktionstemperatur angestrebt, da es sonst zu einem stärkeren Zerfall an Ozon kommt. Weiterhin werden bei höheren Temperaturen die Zellstoffqualitäten negativ beeinflusst.

1.2.1.3 Technologie der Wasserstoffperoxidbleiche

Die Bleiche mit Wasserstoffperoxid stellt unter den sauerstoffbasierenden

Bleichmitteln die erste in die klassischen Bleichsequenzen mit chlorhaltigen Chemikalien integrierte Stufe dar. Die P-Stufe wird bei hohen Stoffdichten von 10-15% und Temperaturen von 30-90 °C durchgeführt. Der pH-Wert liegt bei 10,5. Bei einem höheren pH-Wert ist mit einer Alkalivergilbung der Zellstoffe zu rechnen. Die Behandlungsdauer beträgt 1 bis 5 h. Da die Anwesenheit von freien Schwermetallionen eine deutliche Verschlechterung der Zellstoffeigenschaften nach sich zieht und es zu einer katalytischen Zersetzung und damit einem erhöhten Verbrauch des Peroxids kommen würde, wird der P-Stufe in der industriellen Anwendung meist eine Behandlung mit Komplexbildnern vorgeschaltet.

1.2.1.4 Technologie der Chlorbleiche

In industriell durchgeführten Chlorstufen wird das Bleichmittel in Form von gasförmigen Chlor oder als Chlorwasser eingesetzt. Dabei ist darauf zu achten, dass das Bleichgut nach Zumischen des Bleichmittels gleichmäßig durchmischt wird. Dies verhindert eine Über- bzw. Unterchlorierung von Teilbereichen in der Bleichflotte. Da dafür heute sehr wirksame Durchmischungsaggregate vorhanden sind, stellt dies jedoch im großtechnischen Betrieb kein größeres Problem dar. Die Chlorierung in der Technik erfolgt unter den folgenden Bedingungen:

Chloreinsatz: 2-9%/otro Zellstoff

Stoffdichte: 3-4%

Temperatur: 10-25°C

Reaktionsdauer: 30-60min

pH-Wert: 1-3

1.2.1.5 Technologie der Hypochloritbleiche

Im Anschluss an die Chlorierung muss das substituierte und oxidierte Lignin aus den Zellstoffen extrahiert werden. Da die Löslichkeit dieser Verbindungen im Alkalischen stark zunimmt, wird der Chlorierung, welche bei pH = 1 bis 3 durchgeführt wird, eine alkalische Extraktionsstufe angeschlossen. In technisch durchgeführten Extraktionen werden dabei folgende Bedingungen eingehalten:

NaOH: 1,5-2,5%/otro Zellstoff

Stoffdichte: 6-12%

Temperatur: 40-60°C

Extraktionszeit: 1,5-2h

Neben den chlorierten und oxidierten Ligninbestandteilen werden unter diesen Bedingungen auch mehr oder weniger Anteile noch vorhandener Polyosen und stark geschädigter Cellulose entfernt.

1.2.2 Bleichsequenzen

Da wie oben erwähnt die erwünschten Steigerungen des Weißgrades nicht durch eine einzige Bleichstufe zu erzielen sind, werden in den technisch durchgeführten Bleichen meist mehrere Bleichstufen hintereinander geschaltet. Die Anzahl und die Art der Bleichstufen ist dabei auf den zu bleichenden Stoff und auf dessen Bleichbarkeit abgestimmt. Da in dieser Arbeit jeweils eine Bleichsequenzen mit Chlorverbindungen und eine Bleichsequenz mit Sauerstoffverbindungen untersucht werden sollte, soll hier kurz ein Überblick über die möglichen Kombinationsmöglichkeiten der Stufen gegeben werden.

In den Bleichsequenzen, in denen chlorhaltige Chemikalien verwendet werden, hat sich die Sequenz C-E-H-D als die für die meisten Anwendungen akzeptabelste Lösung herausgestellt. Dabei wird die C-E-Stufe dazu genutzt, den größten Teil des Lignins in den Zellstoffen zu fragmentieren, dieses anschließend durch die alkalische Extraktion in Lösung zu bringen und aus den Zellstoffen zu entfernen. Um teil- oder vollgebleichte Zellstoffe zu erhalten, muss der Faserstoff mit einer oder mehreren Hypochloritstufen gebleicht werden. Für stärker aufgeschlossene Sulfitzellstoffe ist die Bleichsequenz C-E-H bereits geeignet, um eine genügend große Weißgradsteigerung zu erhalten. Ist das Ergebnis noch nicht ausreichend, lässt sich die gewünschte Weiße mit der Sequenz C-E-H-H erreichen. Die besten Ergebnisse werden durch die Bleichfolge C-E-H-H-D erzielt. Für technische Anwendungen sind dabei auch die zwischen den Bleichstufen liegenden Waschstufen von Bedeutung. In der Industrie werden solche Wäschen meistens im Gegenstromverfahren durchgeführt, um die Menge an Abwässern gering zu halten.

Im allgemeinen lassen sich Sulfatzellstoffe schwerer bleichen, da der Ausgangsweißgrad erheblich niedriger liegt als die Weiße der Sulfitzellstoffe. Daher erhält man gute Bleichergebnisse bei diesen Zellstoffen erst mit aufwendigeren Stufenfolgen wie C-E-H-E-H-D oder C-E-H-E-D-P. Sollen Fichtensulfatzellstoffe mit hohen Festigkeiten und optimaler Weiße hergestellt werden, so eignet sich die Sequenz C-E-D-E-D.

Bei den bisher vorgestellten Bleichsequenzen wurde die Grunddelignifizierung mit elementarem Chlor durchgeführt. Verzichtet man auf Chlor, so kommt man zu den ECF-Sequenzen. Die Vorbleiche wird hier von einer alkalischen Sauerstoffstufe übernommen. ECF-Bleichverfahren für Sulfatzellstoffe werden mit den Bleichfolgen O-D-EOP-D-D durchgeführt, womit Weißgrade von 85-90% erreicht werden.

Zur Vermeidung jeglicher chlorhaltiger Bleichverbindungen, was auch für die angestrebte Schließung der Wasserkreisläufe nötig ist, werden z.Z. die Bleichmittel Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffperoxid eingesetzt. Für Sulfitzellstoffe kommen dabei OEP-P oder OP-EOP-P-P zum Einsatz. Dadurch erhält man Zellstoffe mit Weißgraden von 85 bis 90%. Im allgemeinen können Zellstoffe, welche im Hinblick auf eine chlorfreien Bleiche aufgeschlossen wurden, mit einer O-Z-P-Sequenz auf hohe Weißgrade gebracht werden. Die Untersuchung dieser Bleichsequenz ist auch Bestandteil dieser Arbeit. Um Sulfatzellstoffe mit völligem Verzicht von Chlorverbindungen auf hohe Weißgrade zu bringen, muss mit einer aufwendigeren O-Q-Q-P-P-P- oder O-QZ-Q-OP-Sequenz gearbeitet werden. Hierbei ist es jedoch notwendig, Stufen mit Komplexbildnern einzusetzen, die zu einer weiteren Abwasserbelastung führen.

2 Theoretischer Teil

Eine Betrachtung der Bleiche unter chemischen Gesichtspunkten macht es notwendig, die zu bleichenden Zell- und Holzstoffe zu beschreiben. Daher soll in diesem Kapitel ein Überblick über die Bestandteile der Zellstoffe (Cellulose, Lignin, Begleitstoffe) gegeben werden. Weiterhin sollen die Reaktionen der eingesetzten Chemikalien mit den jeweiligen Komponenten beschrieben werden. Darüber hinaus soll in diesem Kapitel ein Überblick über die farbgebenden Substanzen in Zellstoffen und deren Reaktionsmöglichkeiten gegeben werden.

2.1 *Aufbau der Zellstoffe*

Auf die wirtschaftliche Bedeutung der Zellstofffasern wurde bereits in der Einleitung hingewiesen. Zellstoffe werden dabei aus Nadel- und Laubhölzern, in vielen Ländern der dritten Welt aber auch aus Einjahrespflanzen wie z.B. Zuckerrohr oder Stroh hergestellt. In Deutschland werden zur Zellstofferzeugung vornehmlich Fichten- oder Buchendurchforstungsholz und Sägewerksabfälle verwendet.

Als chemische Bestandteile der Zellstoffe sind die Cellulose und die Polyosen (Hemicellulosen) zu nennen, die unter dem Begriff Holocellulosen zusammengefasst werden. Neben dieser Klasse der Polysaccharide existiert das Lignin als "Faser kitt", welches für den Zusammenhalt der Fasern im Holz verantwortlich ist. Als dritte Stoffklasse sind die Begleitstoffe wie Harze, Mineralstoffe, Farbstoffe, Gerbstoffe und Stärke zu erwähnen. Dabei spielen diese Begleitstoffe der Menge nach (ca. 3%) eher eine untergeordnete Rolle. Die papiertechnologischen Eigenschaften wie Geruch, Farbe, Aschegehalt (Gehalt an anorganischen Komponenten), Verarbeitungseigenschaften können diese Stoffe aber unterschiedlich stark beeinflussen. Wie die genaue Zusammensetzung des Holzes ist, hängt neben der Art des Holzes noch von dem Anbauort, der Jahreszeit der Holzfällung, den Lagerbedingungen usw. ab. In Tabelle 2 ist die durchschnittliche chemische Zusammensetzung unterschiedlicher Faserrohstoffe wiedergegeben.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von Nadelholz, Laubholz und Getreidestroh.

Bestandteile in	Nadelholz	Laubholz	Getreidestroh
Cellulose	41	43	38
Polyosen	29	33	36
Hexosen	19	5	-
Pentosen	10	28	36
Lignin	26	21	17
Begleitstoffe	3	2	3
Mineralstoffe	1	1	6

Bei den Versuchen für diese Arbeit wurde ein ungebleichter Fichtenzellstoff verwendet, der nach einem Magnesiumbisulfidverfahren in Ausbeuten um 45%, bezogen auf die eingesetzte Holzmenge, hergestellt worden war und einen Restligningehalt von 2,5% aufwies.

2.1.1 Cellulose

Cellulose ist die Gerüstsubstanz des Holzes und aus technologischem Gesichtspunkt der wertvollste Bestandteil des Holzes. Sie stellt mit 38-50Gew.-% auch den größten Bestandteil des Holzes dar. Baumwolllinters bestehen nahezu aus reiner Cellulose, während sich in Zellstoffen Cellulose in Anteilen zwischen 65 und 85% findet.

Cellulose ist ein lineares Makromolekül, dessen Monomerbausteine die β -1,4-Glucopyranosyl-glucopyranose (Cellobioseseeinheit) sind. In Abbildung 6 ist die Strukturformel der Cellulose wiedergegeben.

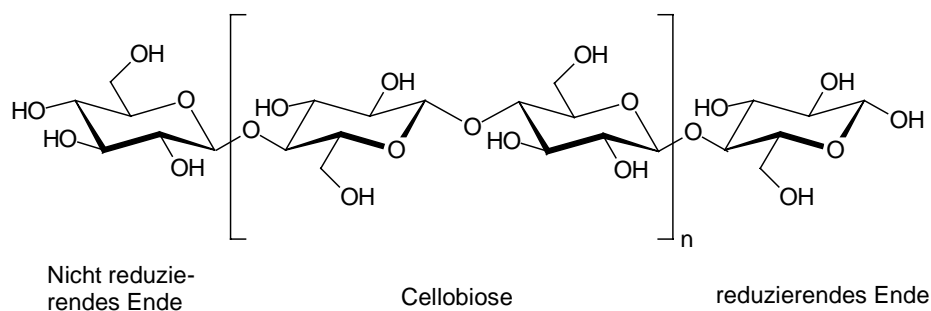


Abbildung 6: Strukturformel der Cellulose.

Der durchschnittliche Polymerisationsgrad der nativen Cellulose schwankt in Abhängigkeit von der benutzten Messmethode zwischen 7000 und 15000²¹. Für Zellstoffe werden Werte zwischen 600 und 4000 je nach Art des Aufschlusses und Bleiche gemessen. In Tabelle 3 sind die durchschnittlichen Polymerisationsgrade unterschiedlicher Faserstoffmaterialien wiedergegeben.

Tabelle 3: Vergleich der Polymerisationsgrade zwischen unterschiedlichen cellulosischen Stoffen.

Stoff	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad
Baumwollinters	1440
Fichtenholzcellulose	1550
Buchenholzcellulose	1350
Fichtensulfitzellstoff	660
Buchensulfitzellstoff	860

An wichtigsten funktionellen Gruppen besitzt die Cellulose an C(6) eine primäre und an C(2) und C(3) zwei sekundäre Hydroxylgruppen. Die Cellulose ist damit befähigt, inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Dabei bilden die Hydroxylgruppen an C(3) mit dem Ringsauerstoff eines benachbarten Cellulosemoleküls eine intermolekulare H-Brücke²². Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen werden zwischen der Hydroxylgruppe an C(3) und dem Ringsauerstoff einer benachbarten Glucoseeinheit²³ sowie zwischen der Hydroxylgruppe am C(6) und der Hydroxylgruppe am C(2)²⁴ angenommen. Diese Brücken bilden die Grundlage für die übermolekulare Ordnung der Cellulosemoleküle in der pflanzlichen Zellwand, wobei die intramolekularen Brücken für die Steifigkeit des Makromoleküls und die intermolekularen Brücken für den lateralen Zusammenhang der Celluloseketten verantwortlich sind²¹. Neben diesen für die Papierbildung unerlässlichen Hydroxylgruppen finden sich aber noch bestimmte wachstumsbedingte Unregelmäßigkeiten im Aufbau der Cellulose. Eine Anomalie in der Primärstruktur der Cellulose stellt die Carboxylgruppe an C(6) dar. Eine solche Gruppe tritt einmal pro 100 bis 300 Anhydroglucoseeinheiten auf. Eine weitere Möglichkeit für die Existenz einer anionischen Gruppierung ist die endständige Glucoseeinheit, wo die Carboxylgruppe durch eine Oxidation der Aldehydgruppe auftreten kann. Neben der Aldehydgruppe, welche sich am reduzierenden Ende der Cellulose befindet, gibt es noch die Möglichkeit, dass eine solche Gruppierung am

C(6)-Atom auftritt. Carbonylgruppen können sich theoretisch an den C(2) und C(3)-Atomen befinden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Bindung zwischen C(2) und C(3) gespalten wurde und beide Seiten zu Aldehydfunktionen umgesetzt wurden. Diese Reaktionsmöglichkeiten werden im Folgenden in gesonderten Kapiteln betrachtet.

2.1.2 Polyosen (Hemicellulosen) als Copolysaccharide

Neben der Cellulose enthält Zellstoff noch weitere Polysaccharide. Die Polyosen oder Hemicellulosen bestehen neben Glucose noch aus anderen Monosacchariden (vor allem Mannose, Galactose, Xylose und Arabinose), einigen Desoxyzuckern (Rhamnose und Fucose) und Uronsäure. Die Hemicellulosen bilden im allgemeinen eine schwach verzweigte Kette. Die Hauptkette besteht aus einem Homopolysaccharid aus Xylan (bevorzugt in Laubhölzern), oder einem Heteropolysaccharid aus Glucose und Mannose (bevorzugt in Nadelhölzern) ²⁵. Als Seitenkettenmoleküle sind die Uronsäuren (Glucuronsäure und Methyl-Glucuronsäuren) an die Hauptkette gebunden, wodurch die Hemicellulosen einen anionischen Charakter erhalten. In Abbildung 7 sind die unterschiedlichen Grundbausteine, aus denen sich die Hemicellulosen je nach Art des Holzes zusammensetzen, gezeigt.

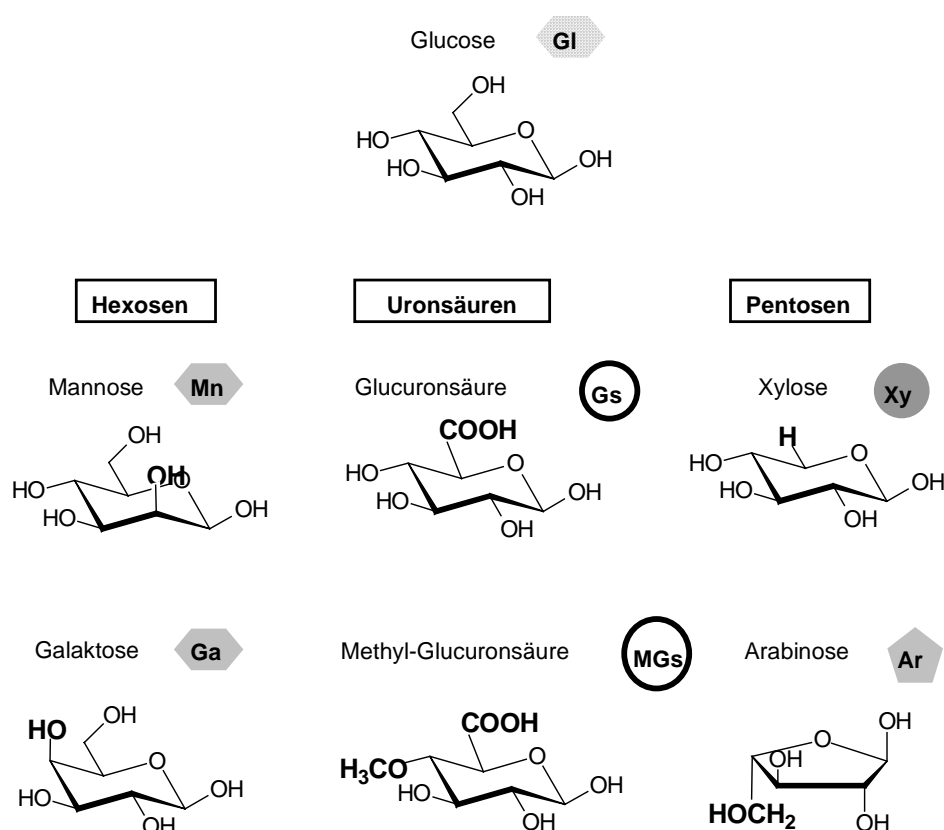


Abbildung 7: Grundbausteine für den möglichen Aufbau von Polyosen.

Die funktionellen Gruppen, welche sich von der Glucose unterscheiden, sind gesondert sichtbar gemacht. Die Verzweigung an den Ketten ist jedoch nicht so stark, dass ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. In Abbildung 8 sind exemplarisch einige Möglichkeiten zum Aufbau von Hemicellulosen in Nadel- und Laubhölzern wiedergegeben.

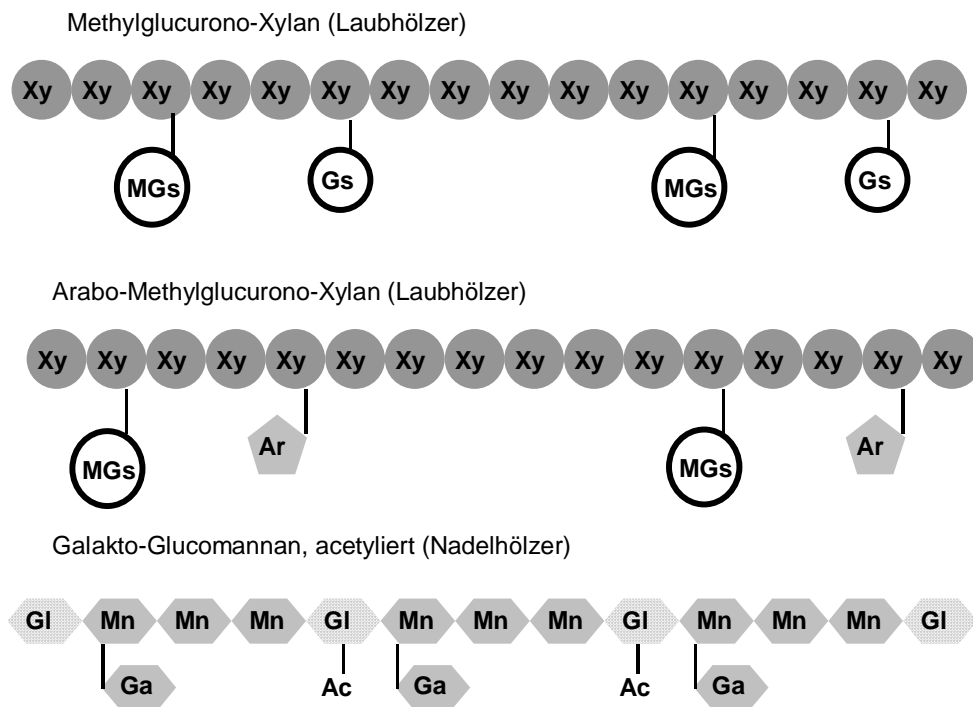


Abbildung 8: Beispiele für den Aufbau unterschiedlicher Polyosen in Laub- und Nadelhölzern.

Der Gehalt der unterschiedlichen Zucker hängt stark von der Art des Holzes ab. In Tabelle 4 ist die Zusammensetzung der Polyosen bei unterschiedlichen Holzsorten aufgelistet. Dabei ist ersichtlich, dass der Hauptunterschied zwischen Nadel- und Laubhölzern hauptsächlich in der Struktur der Kette der Hemicellulosen liegt.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Polyosen in Nadel- und Laubhölzern.

Bestandteile	Nadelholz		Laubholz	
	Fichte in %	Kiefer in %	Pappel in %	Birke in %
Cellulose	41	42	46	40
Lignin	26	26	23	20
Hemicellulosen	30	29	29	38
Glucomannan	18	16	7	3
Galaktan	2	2	-	1
Xylan	10	11	22	34
Begleitstoffe	3	3	2	2

Aufgrund der Uneinheitlichkeit in der Kettenlänge und der Molekülstruktur kristallisieren die Polyosen praktisch nicht. Formal stellt die Xylankette bei den Hemicellulosen eine Glucosekette ohne die CH_2OH -Gruppierung an den C(5)-Atomen dar. Durch diese Gruppe wird den Hemicellulosen aber die Möglichkeit der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung genommen. Daher ist die Xylankette auch flexibler und leichter löslich als die Cellulose. Die Aufgabe der Hemicellulosen besteht unter anderem darin, die ansonsten miteinander nicht verträglichen Komponenten des Holzes (Cellulose und Lignin) miteinander zu verbinden. Als Kittsubstanz fungieren die Hemicellulosen wie eine flexible, deformierbare Bindeschicht zwischen den ansonsten starren Cellulosefibrillen und den Lignindomänen. Aufgrund ihrer Hydrophilie verhindern die Hemicellulosen das Austrocknen des Gewebes und ermöglichen den biologischen Abbau abgestorbener Gewebe. Abbildung 9 zeigt schematisch einen Ausschnitt eines Zellquerschnittes einer verholzten Pflanzenzelle.

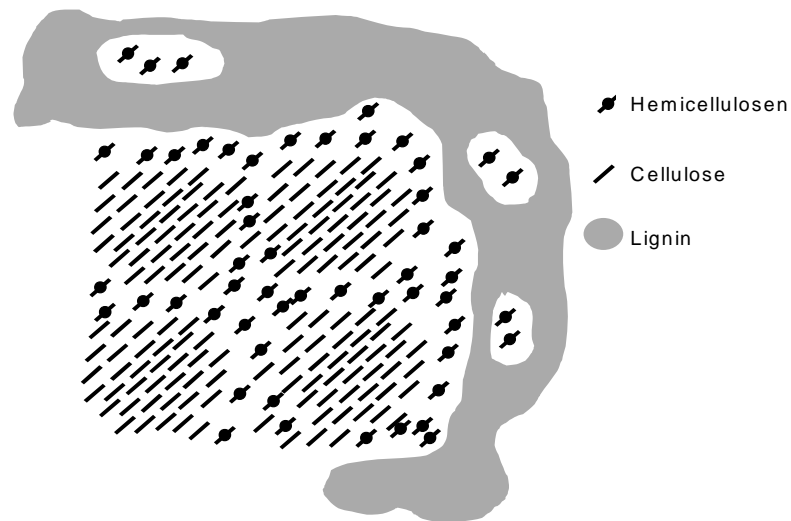


Abbildung 9: Modell des inneren Aufbaus der Holzzellwand als Querschnittsdarstellung (nach Fengel und Wegener²⁵).

Die Hemicellulosen können Wasserstoffbrückenbindungen zur Cellulose ausbilden und sind über chemische Bindungen mit dem Lignin verbunden. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad der Hemicellulosen beträgt in nativer Form ca. 450 und in Papierzellstoffen unter 250. Hemicellulosen reagieren Chemikalien gegenüber grundsätzlich empfindlicher als die Cellulose, wobei die einzelnen Hemicellulosen unterschiedliche Resistenz aufweisen. Schon bei der Kochung werden sie frühzeitig abgebaut, wodurch die Gesamtausbeute stark sinkt. Xylane werden dabei vorrangig in saurem Medium schnell hydrolysiert, während Hexosane (Glucomannan) unter Bedingungen der Sulfatkochung abgebaut werden. Im Alkalischen werden die Seitenketten der Hemicellulosen abgespalten. Diese begradiigten Moleküle lagern sich zu größeren Verbänden zusammen, wodurch die Hydratisierbarkeit verschlechtert wird. Bei Sulfatzellstoffen tritt dieser Effekt deutlich in Erscheinung. Sichtbar wird das auch dadurch, dass sie langsamer quellen und eine höhere Mahlresistenz als Sulfitzellstoffe besitzen. Neben der Beeinflussung der Mahlbarkeit sind die Hemicellulosen auch in hohem Maße an dem Zustandekommen von Faser-Faser-Bindungen beteiligt. Durch die in den Seitenketten befindlichen Uronsäuren erhalten die Hemicellulosen einen polyelektrolytischen Charakter, der die papiertechnologischen Eigenschaften wie Quellungsverhalten, Aufziehen von Hilfsstoffen, Retention und Blattbildung beeinflusst. Sind in den Seitenketten der Hemicellulosen vermehrt Acetylgruppierungen vorhanden, so kommt es zu einer sehr hohen Hydratisierbarkeit der Fasern. Das Quellungsvermögen ist dabei so groß, dass der Fibrillenverband so stark gelockert wird, dass die ansonsten nur kaum quellfähige Primärwand der Fasern aufreißt. Dadurch wird die mechanische Fibrillierung der Fasern während der Mahlung unterstützt und die Fasern werden weniger stark gekürzt. Sind die Hemicellulosen noch stärker verzweigt, wie es bei den sauren Xylanen der Fall ist, kann die Quellung so stark sein, dass an der Fibrillenoberfläche eine viskose Schleimschicht entsteht. Diese Schleimschicht, welche zahlreiche

Hydroxylgruppierungen besitzt, kann bei der Blattbildung als „Klebstofffilm“ wirken und die Festigkeit des Papiers stark erhöhen. Dabei wird der Abstand zwischen den benachbarten Fasern, welche durch Wasserstoff-Brücken-Bindungen in „Bindung“ miteinander treten sollen, über die Hemicellulosenmoleküle überbrückt. Neben diesen festigkeitssteigernden Auswirkungen auf das Papier verursachen die Hemicellulosen andererseits aber auch Probleme bei dem Prozessablauf der Papierherstellung. Durch die starke Quellung haben die Zellstoffe mit hohem Hemicellulosegehalt ein hohes Wasserrückhaltevermögen, was den Entwässerungs- und Trockenvorgang auf der Papiermaschine verschlechtert.

2.1.3 Lignin

Lignin ist ein uneinheitlicher und hochmolekularer Naturstoff. Es ist nach der Cellulose das häufigste und wichtigste natürliche organische Polymere. Im Holz hat das Lignin die Aufgabe, als duroplastische Kittsubstanz zwischen den Zellen der Pflanze Stabilität und mechanische Festigkeit zu verleihen. Der Ligningehalt variiert zwischen den einzelnen Pflanzenarten. Während in niederen Pflanzen wie Moosen, Pilzen und Algen kein Lignin vorhanden ist, enthalten Gräser bis 15%, Laubhölzer 20-25% und Nadelhölzer 25-30% Lignin. Auch innerhalb der Pflanze ist das Lignin unterschiedlich verteilt: Der Stamm eines Baumes enthält mehr Lignin als die Nadeln oder Blätter; im Stamm wiederum enthalten Kernholz sowie Rinde mehr Lignin als das Splintholz.

In der Zeit zwischen 1960 und 1970 haben Freudenberg²⁶, Sarkanen²⁷ und Brauns²⁸ den wesentlichen Beitrag zur Aufklärung der Struktur des Lignins geleistet. Zum Aufbau des Lignins sind unterschiedliche Phenylpropan-Struktureinheiten miteinander auf unterschiedliche Art verknüpft. Die drei Grundbausteine des Lignins sind in Abbildung 10 wiedergegeben.

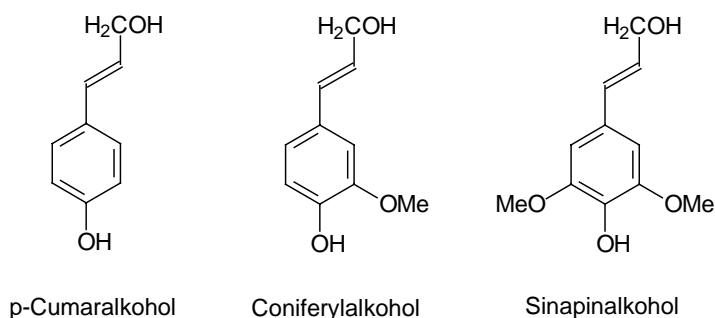


Abbildung 10: Grundbausteine des Lignins.

Der biochemische Aufbau dieser Bausteine führt auf enzymatischen Weg von Glucose über die Shikimisäure und weitere Zwischenstufen zu p-Hydroxycimtsäure. Diese wird, in Abhängigkeit vom Pflanzentyp, zu unterschiedlichen Anteilen in 3- bzw. 3- und 5-Stellung methoxyliert. Anschließend folgt eine Reduktion zu Alkohol, so dass

die in Abbildung 10 aufgezeigten Verbindungen p-Cumaralkohol, Coniferylalkohol und Sinapinalkohol entstehen. Zum Aufbau des Lignins wird auf enzymatischem Weg ein Wasserstoffradikal von einem Grundbaustein abstrahiert²⁹. Das entstehende Phenoxyradikal kann damit über die mesomeren Grenzstrukturen polymerisieren. Der hierauf folgende Aufbau des Makromoleküls erfolgt durch Kopplung der statistisch vorkommenden Grenzstrukturen. Die häufigste dabei entstehende Verknüpfungsart ist mit ca. 50% die Alkyl- β -O-4-Aryl-Ether-Bindung³⁰. So unterscheidet sich das Lignin von anderen Naturstoffen wie Proteinen und Polysacchariden, bei denen die Art der Verknüpfung festliegt. Ein Konstitutionsschema des Lignins kann daher theoretisch nur die mittlere Verteilung möglicher Bindungsarten wiedergeben. Eine mögliche Struktur ist in Abbildung 11 wiedergegeben.

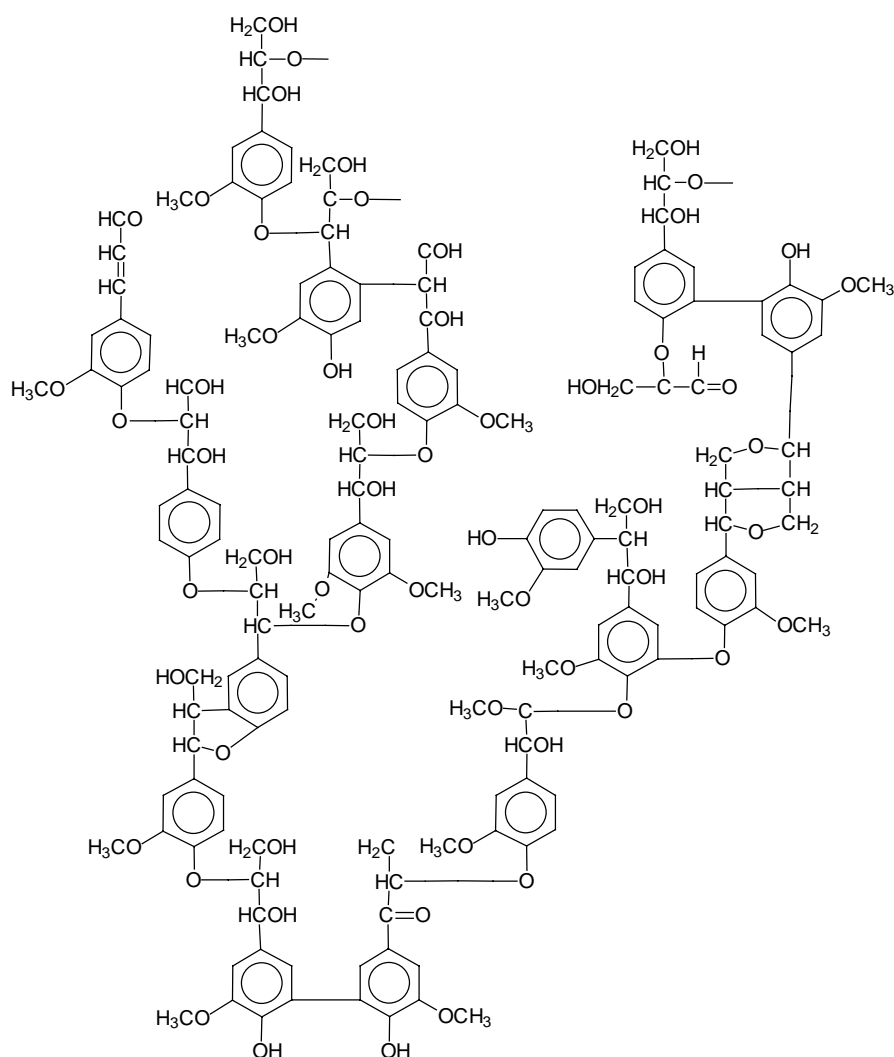


Abbildung 11: Strukturmodell des Fichtenlignins nach Adler²⁵.

75% des Lignins befinden sich in der Mittellamelle, welche die Fasern miteinander verbindet³¹. Das restliche Lignin inkrustiert die Cellulose, besonders zwischen den Verbänden der Elementarfibrillen, und stabilisiert die Zellwand gegen Druck. Durch

die aromatische Grundstruktur des Lignins wird der Verband zusätzlich gegen das Eindringen von Wasser geschützt. Um den Faserverbund zu lösen, geben diese aromatischen Gruppen auch die Möglichkeit, durch ausgewählte Abbau- und Substitutionsreaktionen polare Gruppen in das Lignin einzuführen und es so in eine wasserlösliche Form zu überführen.

Natives Lignin besitzt eine schwache Cremefarbe, verfärbt sich aber unter den oxidativen Eigenschaften der Luft recht schnell in ein intensives Braun. Aus diesem Grund vergilben Papiere um so stärker, je größer ihr Ligninanteil ist. Aufgrund der wasserabweisenden und wasserunlöslichen Struktur des Lignins behindert es die Quellung der Fasern. Durch die geringe Anzahl an Hydroxylgruppen können die Ligninbausteine auch keine Wasserstoff-Brückenbindungen ausbilden und damit zur Papierfestigkeit beitragen. Sind die Fasern durch Lignin zudem noch sehr starr, so verhindern sie die Annäherung der Fasern im Blattgefüge.

2.1.4 Reaktionen beim sauren Sulfit-Aufschluss

Der Aufschluss des Holzes dient dazu, die Fasern aus dem Verbund zwischen Cellulose, Hemicellulosen und Lignin zu lösen. Dabei soll der größtmögliche Teil des Lignins in eine lösliche Form überführt werden. Der saure Sulfitaufschluss wird mit einem Überschuss an SO_2 bei einem pH-Wert von 1,2 bis 1,8 durchgeführt. Die Hemicellulosen werden in diesem stark sauren Milieu hydrolysiert. Dadurch erzielt man sehr reine Zellstoffe. Die Qualität des Zellstoffes lässt sich dabei durch unterschiedlichen pH-Wert, verbunden mit verschiedenen basischen Komponenten steuern. Setzt man Magnesium als Base ein und schließt man das Holzmaterial bei einem pH-Wert von 3,5 bis 5,5 auf, so erhält man einen sehr hellen Zellstoff bei hoher Ausbeute unter Schonung der Polyosen und verstärkter Reaktion an Lignin. Natrium als Base führt hingegen zu Zellstoffen mit guten Festigkeitseigenschaften. Calcium lässt sich verfahrenstechnisch nur schwer handhaben und kann nur bei niedrigen pH-Werten eingesetzt werden, es liefert zudem den mechanisch schwächsten Zellstoff. Führt man den Aufschluss unter Anwesenheit von Ammonium durch, erhält man zwar einen schnellen Aufschluss, der erhaltene Zellstoff ist jedoch stark gefärbt und lässt sich nicht direkt verwenden. Abhängig vom pH-Wert der Aufschlusslösung müssen unterschiedliche Reaktionsmechanismen in Betracht gezogen werden. Dabei wird aber in allen pH-Bereichen die Sulfonierung der Phenylpropaneinheiten am α -Kohlenstoffatom als Hauptreaktion angesehen.

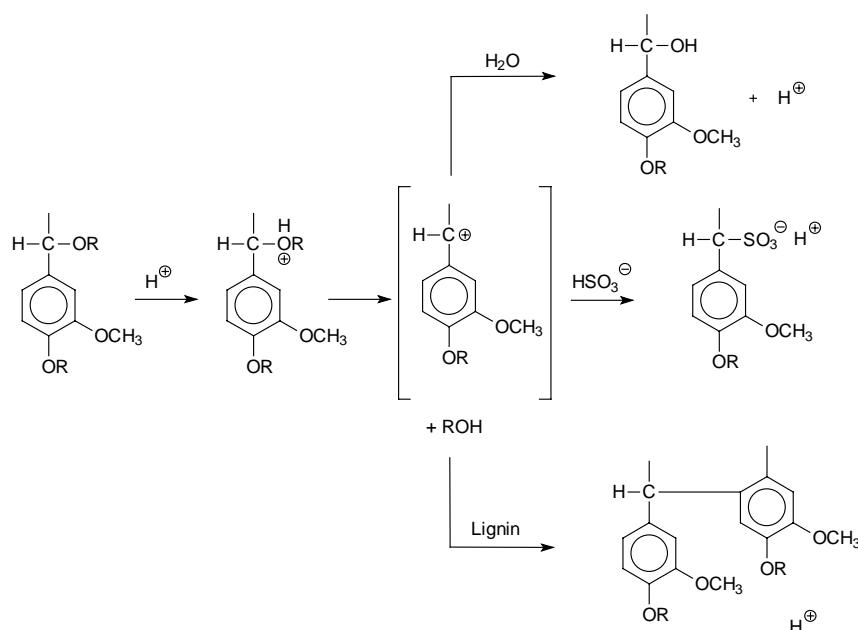


Abbildung 12: Hauptreaktionen des Lignins beim Sulfitaufschluss nach Gellerstedt und Gierer³².

Das stark saure Milieu hat dabei den Vorteil, dass unter diesen Bedingungen eine Stabilisierung der Mesomerie am α -Kohlenstoffatom stattfindet. Anschließend tritt eine Spaltung an der α - bzw. β -O-4-Etherbindung ein. Die entstandenen Lignosulfonate in der Kochereiablage haben einen Substitutionsgrad von ca. 0,5, d.h. im Mittel ist jede zweite Phenylpropaneinheit mit einer Sulfongruppe substituiert. Das Gewichtsmittel der Molmassenverteilung dieser Lignosulfonate liegt bei etwa 2000 Dalton. Das entspricht ca. 10 Monomerbausteinen.

2.1.5 Chromophore im Faserstoff und Papier

Zellstoffe und Holzstoffe, vor allem die ligninreichen Holzstoffe, sind immer unterschiedlich stark gefärbt. Für die Farbe bei organischen Verbindungen sind die Absorptionseigenschaften innerhalb des sichtbaren Lichtwellenlängenbereiches verantwortlich. Sie erscheinen dann farbig, wenn sie einen Teil des sichtbaren Spektrums (380-780 nm) selektiv absorbieren. Die vom Auge wahrgenommene Farbe einer Verbindung entspricht dann der jeweiligen Komplementärfarbe des absorbierten Spektralbereichs (s. Abbildung 13).

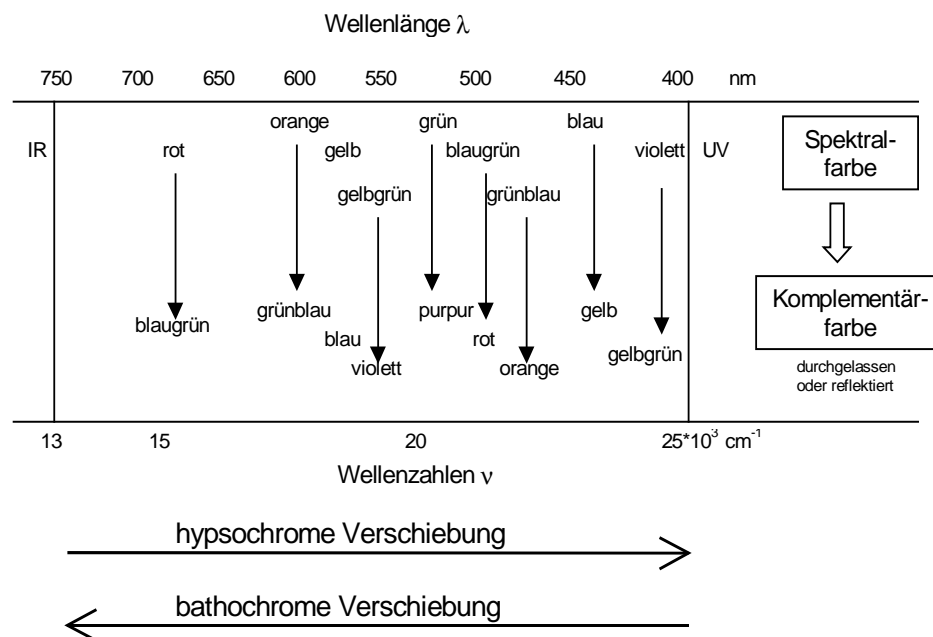
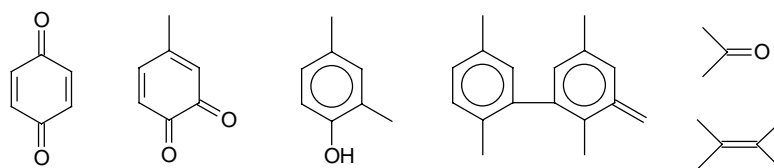


Abbildung 13: Lichtabsorption und entsprechende Komplementärfarben.

Normalerweise sind organische Verbindungen farblos, da sie im Bereich des UV-Lichtes absorbieren. Durch die Einführung von π -Bindungssystemen wie C=O-, C=N-, C=C-Gruppierungen wird die Absorption in den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben. Deutlichere Verschiebungen treten durch die Konjugation der Bindungssysteme miteinander auf. Die π -Elektronen der Doppelbindungssysteme bestimmen dabei den Bereich, in dem die Absorption stattfindet. Je stärker die Delokalisierung der Elektronen ist, desto langwelliger ist das Licht, welches die Verbindung absorbiert³³. Im allgemeinen werden Verbindungen, die elektromagnetische Strahlung absorbieren können, als Chromophore bezeichnet. Um die Wirkungsweise der Chromophoren besser zu verstehen, wurden schon in den Anfängen der Farbstoffchemie Chromophore in sogenannte Chromogene und Auxochrome unterteilt³⁴. Zu den Chromogenen, den farberzeugenden Strukturen, gehören ungesättigte Strukturen und funktionelle Gruppen, die im sichtbaren Lichtwellenlängenbereich die charakteristischen Absorptionsspitzen erzeugen können. Dazu gehören Grundstrukturen wie die para-Chinoide, ortho-Chinoide, Benzolring, Diaryleinheiten, Carbonylgruppe und konjugierte Doppelbindungen (s. Abbildung 14). Für sich alleine absorbieren diese Gruppierungen aber nur im UV-Bereich. Um ihre Absorption ins Sichtbare zu verschieben, müssen mehrere solcher Chromophore miteinander in Konjugation treten. Dabei kommt den chinoiden Strukturen eine besondere Bedeutung zu³⁵. Eine weitere Möglichkeit zur Verschiebung der Absorption in den sichtbaren Bereich besteht darin, in den Chromophoren polare Gruppen, die sogenannten Auxochromen, einzuführen. Zu diesen farbunterstützenden Strukturen zählen die Hydroxylgruppen, Etherfunktionen, Aminogruppen und Carboxylgruppen. In Abbildung 14 sind die häufigsten chromogenen und auxochromen Grundstrukturen des Restlignins aufgeführt.

Chromogene



Auxochrome

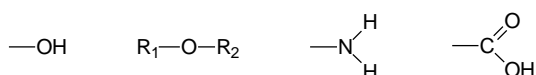


Abbildung 14: Grundstrukturen der Chromophore im Lignin (aufgeteilt in Chromogene und Auxochrome).

Wie aus den Strukturen für die Phenylpropaneinheiten (s. Abbildung 10) und des Restlignins (s. Abbildung 11) ersichtlich ist, setzt sich das Lignin im Holz und in ungebleichten Fasern aus diesen Grundtypen zusammen. Aufgrund der Größe des Ligninmoleküls und der zahlreichen Konjugationsmöglichkeiten ist verständlich, dass das Lignin die hauptfarbgebende Substanz in den Fasern darstellt.

Die funktionellen Gruppen des Lignins sind photoaktiv, d.h. sie absorbieren Licht und UV-Strahlung (vor allem im Bereich von 300 bis 400 nm) und weisen Absorptionsmaxima auf, die im Bereich der UV-Strahlung liegen^{36,37} (Abbildung 15). Dadurch werden solche photochemischen Reaktionen begünstigt.

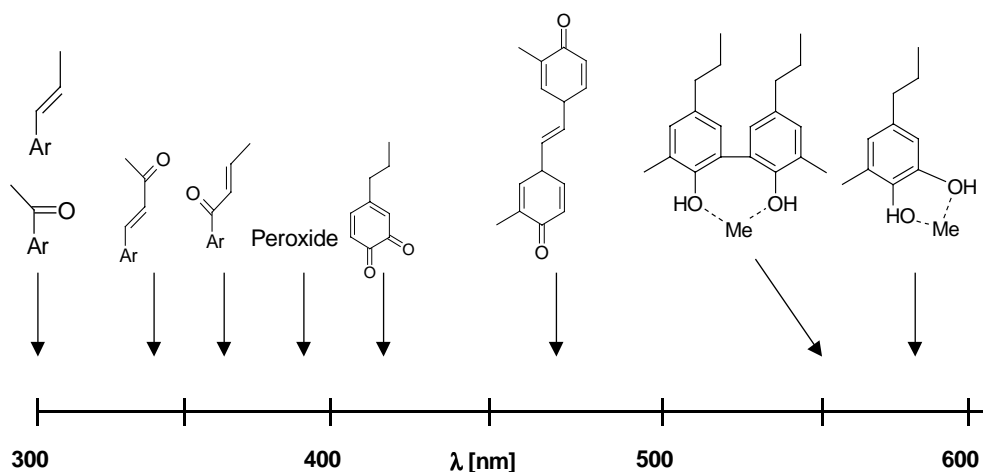


Abbildung 15: Absorptionsmaxima chromophorer Gruppen des Lignins.

Der bei der Vergilbung des Papiers dominante Faktor ist die Energiezufuhr in Form von Wärme- oder Strahlungsenergie. Demnach werden Veränderungen und Schädigungen, welche im Zusammenhang mit Wärmezufuhr stehen, als hitzeinduzierte Vergilbung und solche, welche unter Einfluss von Strahlungsenergie erzeugt werden, als lichtinduzierte Vergilbung bezeichnet.

2.1.5.1 Bildung von chromophoren Gruppen während der hitzeinduzierten Vergilbung

Untersuchungen mit einfachen phenolischen Ligninmodellsubstanzen und mit isoliertem Lignin (Björkmanlignin)^{38,39} zeigen, dass vor allem Hydrochinonstrukturen und Brenzcatechinstrukturen schnell von Sauerstoff oxidiert werden. Dabei werden die entsprechenden Chinone als primäre Zwischenstufen gebildet („Autoxidation“) (s. Abbildung 16).

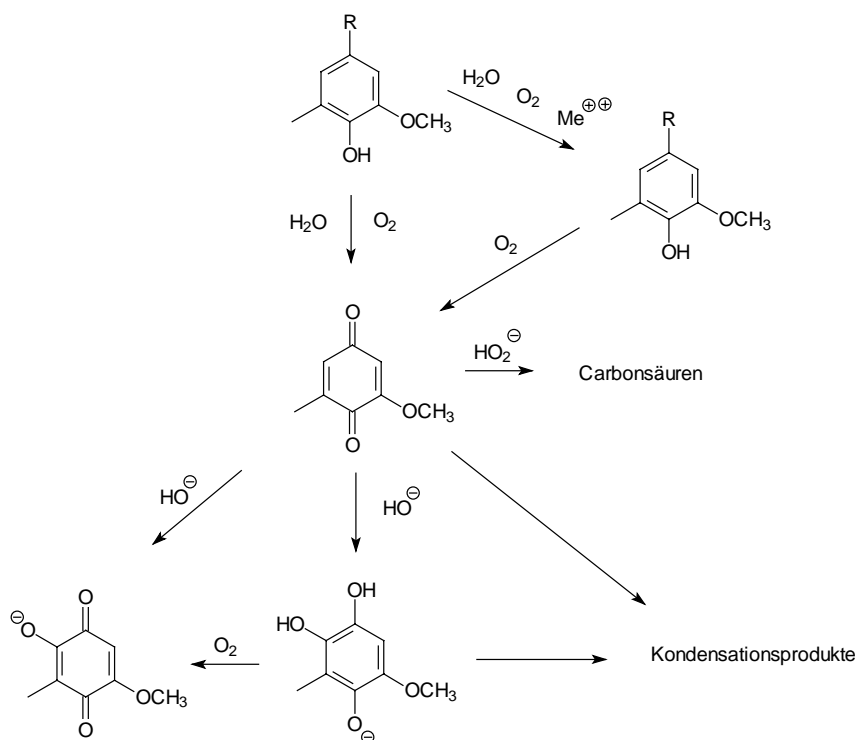


Abbildung 16: Bildung von chinoiden Systemen durch die thermische Behandlung von Ligninmodellsubstanzen nach Gellerstedt³².

Die Reaktionen dieser Modellsubstanzen, welche in Lösung durchgeführt wurden, sind stark pH-Wert abhängig. Ein Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit ist bei einem pH-Wert von 4-5 festzustellen. Die Autoxidationsreaktionen werden durch Anwesenheit von Schwermetallionen katalysiert. Dieser Effekt kann durch Zugabe von Komplexbildnern zurückgedrängt werden. Das bei der Autoxidation gebildete Wasserstoffperoxid oxidiert die Hauptmenge der Chinone zu den entsprechenden Carbonsäuren.

Beyer et al.³³ zeigten, dass die Reaktionen während der Alterung nicht zwangsläufig mit Sauerstoffreaktionen verbunden sind. Unter sonst gleichen Bedingungen zeigte sich bei Zellstoffen, die unter Stickstoffatmosphäre gealtert wurden, eine Vergilbung, die den Rückschluss zulässt, dass auch nicht-oxidative Veränderungen in den Zellstoffen auftreten können. In Abbildung 17 sind daher mögliche Reaktionen bei Erwärmung der Zellstoffe aufgeführt.

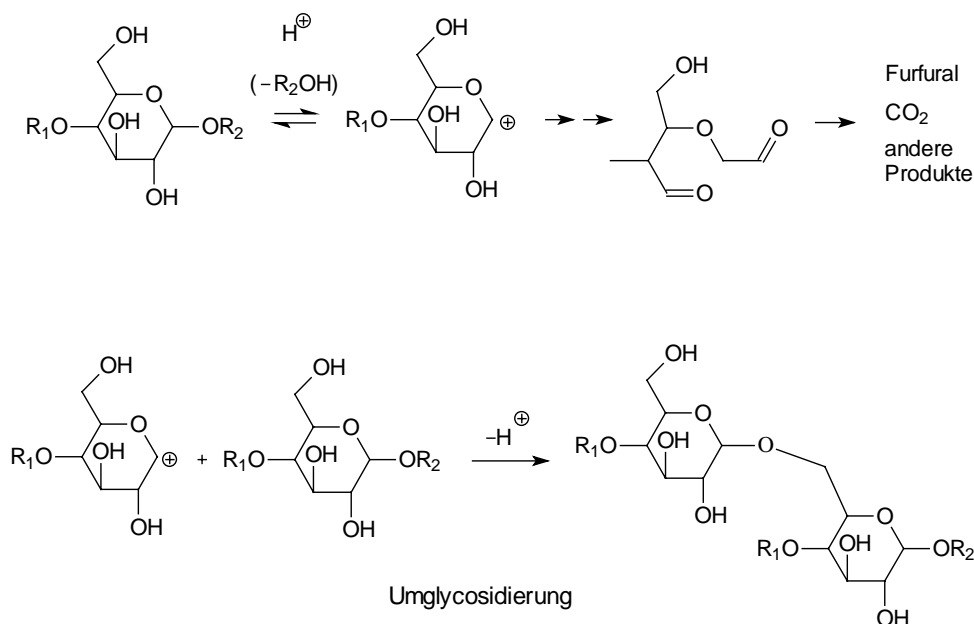


Abbildung 17: Mögliche nicht-oxidative Reaktionen an der Cellulose bei thermischer Alterung nach Beyer³³.

Dabei können durch Protonen katalysierte Reaktionen wie die Hydrolyse der glycosidischen Bindungen oder der cyclischen (C1)-O-Bindungen ablaufen. Diese Reaktionen werden durch eine eingefügte Carbonylgruppe, welche durch die Oxidation mittels Ozon generiert wurde, noch begünstigt. Demnach müssten mit Ozon gebleichte Zellstoffe eine stärkere Empfindlichkeit gegenüber thermischer Belastung aufweisen.

2.1.5.2 Bildung von chromophoren Gruppen während der lichtinduzierten Vergilbung

Bei der UV-Vergilbung handelt es sich um eine lichtinduzierte Reaktion, die vornehmlich über eine Radikalreaktion abläuft und in der Bestandteile des Lignins photochemisch auf Strahlung reagieren. Als Hauptverursacher der Lichtvergilbung wurde der Ligninanteil in Zellstoffen gefunden. Gratzl zeigte⁴⁰, dass die unterschiedlichen Ligninstrukturen in unterschiedlichen UV-Bereichen Licht absorbieren. Je nach Wellenlänge dieses absorbierten Lichtes kann es eine bleichende oder eine vergilbende Wirkung auf die Zellstoffe haben. Als Hauptursache für die Vergilbung durch Licht gilt die Bildung von Chromophoren in den Faserstoffen. Dabei zeigt sich, dass hauptsächlich sich bildende chinoide Strukturen, Doppelbindungen und α -Carbonylgruppen-substituierte Phenole zu den farbgebenden Substanzen zählen⁴. Die Herkunft dieser Strukturen ist aufgrund des aromatischen Kerns den Ligninfragmenten zuzuordnen. Untersuchungen von Castellan et al.^{41,42} zeigen, dass unterschiedliche Reaktionen der Lignins für eine Vergilbung verantwortlich gemacht werden können. Nach der photochemischen Anregung des Ligninfragmentes kann es zu unterschiedlichen Folgereaktionen

kommen:

- Energieübertragungsprozesse von angeregten Fragmenten auf benachbarte Einheiten oder auf Sauerstoff
- Photooxidationsreaktionen; Radikalbildung und Bildung von Carbonyl- und Carboxylgruppen
- Spaltung von C-C-Bindungen (Bildung von C-Radikalen)
- H-Abstraktion von aromatischen OH-Gruppen unter Bildung von Phenoxyradikalen

Nach diesen primären radikalstartenden Reaktionen können sich unter den gegebenen Bedingungen Kettenfortpflanzungsschritte anschließen, bevor unter Rekombination ein Kettenabbruch stattfindet⁴³. Dabei wird die Fortpflanzung durch Übertragungsreaktionen mittels Sauerstoff unter Bildung von phenolischen Carbonyl- und Carboxylgruppen stattfinden. Dieser Reaktionstyp, unter Beteiligung von angeregtem Sauerstoff, ist der Hauptakteur bei der Chromophorenbildung.

2.2 Reaktionen in den Bleichstufen

Die Reaktionen, welche während den unterschiedlichen Bleichstufen auftreten, lassen sich in zwei Kategorien, die nucleophilen und die elektrophilen Reaktionen, einteilen.

2.2.1 Reaktionen in den sauerstoffbasierenden Bleichstufen

2.2.1.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)

Die Reaktionen, welche in der Sauerstoffstufe ablaufen, lassen sich durch die Struktur des Sauerstoffmoleküls und dessen Redoxverhalten beschreiben. Dabei wird der elektrophile und radikalische Charakter des Sauerstoffes von den beiden Elektronen im antibindenden Molekülorbital (π^*) bestimmt⁴⁴ (s. Abbildung 18).

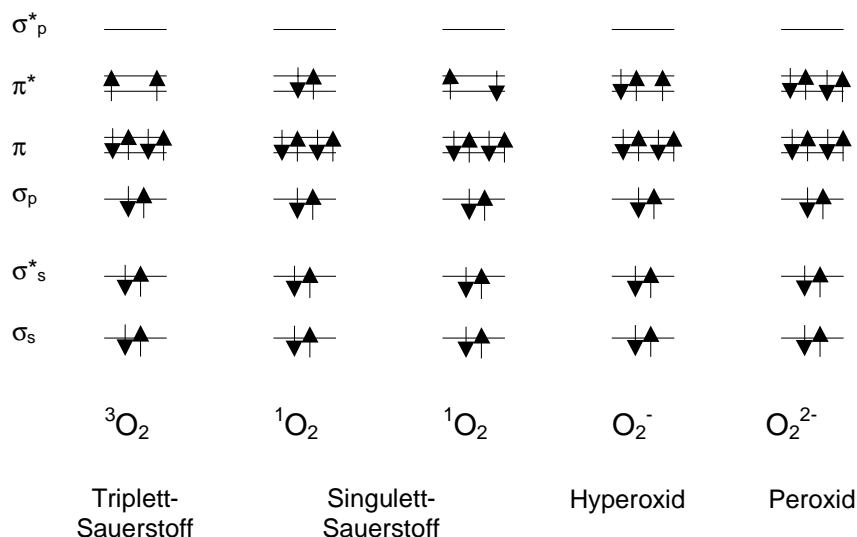


Abbildung 18: Energieniveauschema der Molekülorbitale von Triplett- und Singulett-Sauerstoff, Peroxid und Hyperoxid.

Der atmosphärische Sauerstoff ist unter normalen Bedingungen gegenüber chemischen Stoffen als reaktionsträge zu bezeichnen. Unter diesen Bedingungen liegt der Sauerstoff in seinem energiearmen Zustand als Triplett-Sauerstoff vor. Das eigentlich reaktionsfreudige Agens ist der Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2$, der sich durch einen entgegengesetzten Spin der π^* -Elektronen vom $^3\text{O}_2$ -Molekül unterscheidet. Dabei existiert der Singulett-Sauerstoff seinerseits in zwei unterschiedlichen Formen. Im energieärmeren Zustand besetzen die beiden entgegengesetzt gerichteten π^* -Elektronen als Paar ein π^* -Molekülorbital (das zweite π^* -Molekülorbital ist elektronenleer), im energiereicheren Zustand dagegen einzeln jedes der beiden π^* -Molekülorbitale. Erstere $^1\text{O}_2$ -Form ist um 92 kJ/mol, letztere um 144 kJ/mol energiereicher als Sauerstoff im Triplettzustand.

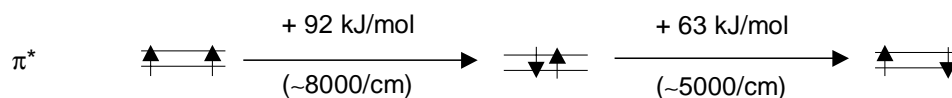


Abbildung 19: Möglichkeiten der Elektronenanordnung im π^* -Molekülorbital und die zugehörigen Energiedifferenzen.

Um den Sauerstoff in einen angeregten Singulett-Zustand zu bringen, besteht die Möglichkeit, ihn durch Lichtabsorption oder durch thermische Energie zu aktivieren. Im Falle der Sauerstoffbleiche wird der Elektronenübergang vom Substrat auf den Sauerstoff durch erhöhte Temperaturen (90-120°C) und durch eine Ionisierung der phenolischen Lignineinheiten in alkalischer Lösung erleichtert. Das Diradikal Sauerstoff kann den nicht ionisierten phenolischen Gruppen ein Wasserstoffatom entziehen und somit die Reaktion initiieren. Eine weitere Möglichkeit besteht darin,

dem ionisierten Phenolatanion ein Elektron zu abstrahieren (s. Abbildung 20). Durch diesen initiiierenden Schritt resultieren je nach Art der Lignineinheit ein Phenoxyradikal, welches mesomer mit Cyclohexadienylradikalen wechselt, oder ein Chinonmethidinradikal. Als weiterer Schritt folgt eine elektrophile Addition eines Sauerstoffmoleküls und eine Ionisierung durch ein Elektron, so dass die abgebildeten möglichen Hydroperoxide resultieren.

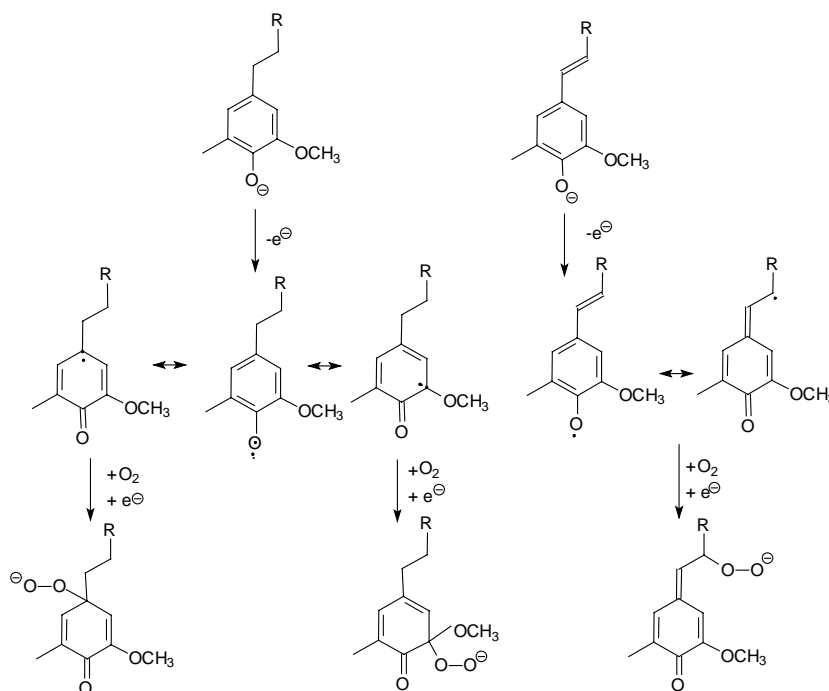


Abbildung 20: Reaktionen am Lignin während der Sauerstoffdelignifizierung unter Bildung von organischen Hydroperoxiden nach Gierer⁴⁵ ($R = H, OAr$, oder Alk).

Die Lignineinheiten mit Hydroperoxidgruppen werden laut Gierer je nach Stellung der Perhydrogruppe weiter abgebaut^{45,46}. Der Abbau findet dabei durch einen intramolekularen nucleophilen Angriff des Peroxidations in Richtung der Carbonylgruppe oder der Doppelbindung an den Cyclohexadienon- oder Chinonmethidinstrukturen statt (s. Abbildung 21). Intermediär entstehen dabei sich unterschiedlich umstrukturierende Dioxetanstrukturen. Dabei entstehen Oxiranstrukturen, wenn die HOO-Gruppe am C₁-Atom des aromatischen System stand. Falls die Hydroperoxidgruppe am C₃-Atom vorhanden war, bilden sich Muconsäurederivate. Steht die HOO-Gruppe in der Seitenkette der Arylpropaneinheit, so fragmentiert die Lignineinheit unter Spaltung an der C_α-C_β-Bindung. Dabei entsteht eine neue Carbonylgruppe, welche erneut einen Angriffspunkt für weitere Abbaureaktionen^{47,48,49} darstellt.

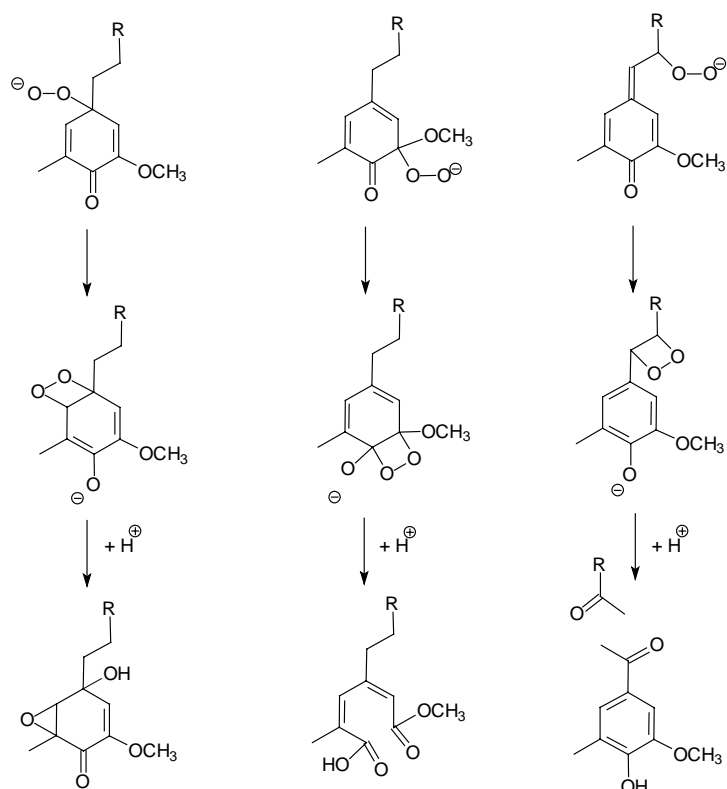


Abbildung 21: Abbaureaktionen der intermediär gebildeten organischen Hydroperoxide nach Gierer⁴⁶.

Unter diesen Bedingungen der O-Stufe reagieren die unterschiedlichen Ligninstrukturen unterschiedlich schnell⁵⁰. So werden Guajacyl-Strukturen wesentlich schneller angegriffen als Strukturen des 4-Hydroxy-Phenyl-Typs.

Für den oxidativen Angriff des Sauerstoffs auf die Kohlenhydrate stellt die reduzierende Endgruppe die empfindlichste Stelle dar. Diese Oxidation erfolgt im alkalischen Bereich bereits bei Zimmertemperatur. Neben der stufenweisen Depolymerisation (Peeling) vom Kettenende her reagiert das reduzierende Ende der Cellulosekette mit Sauerstoff unter Bildung des in Abbildung 22 abgebildeten Hydroperoxids.

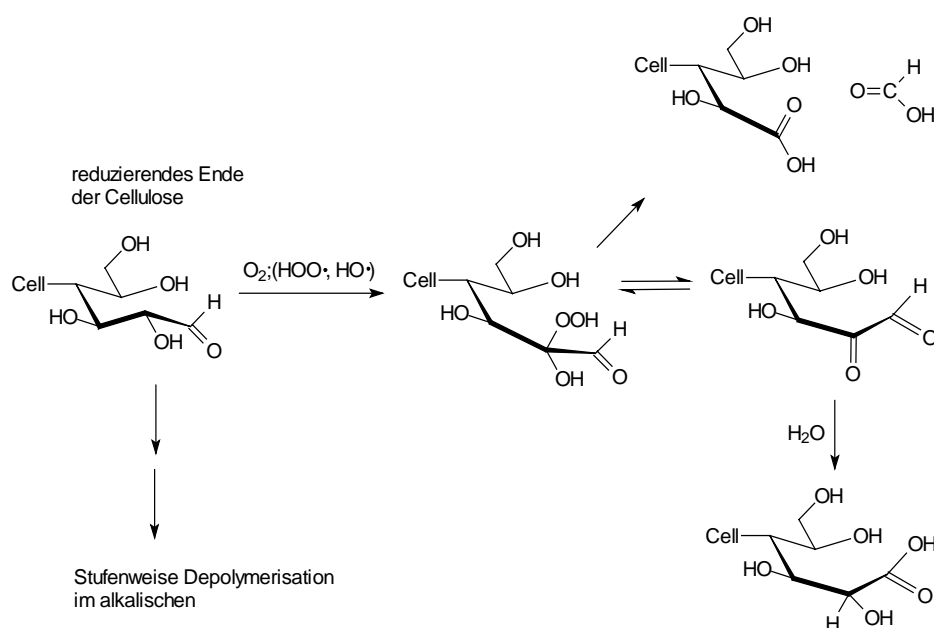


Abbildung 22: Oxidation der reduzierenden Endgruppen in der Alkali/Sauerstoffstufe (Peeling).

Durch einen nucleophilen Angriff der Base wird anschließend die Fragmentierung zwischen dem Kohlenstoff mit der Hydroperoxidgruppe und dem benachbarten Kohlenstoff ausgelöst. Dabei fragmentiert das reduzierende Ende unter Generierung von zwei Carboxylgruppen. Alternativ dazu kann es über die Abspaltung der Hydroperoxygruppe auch zur Bildung eines α,β -Dicarbonyls kommen, welches sich schließlich in Anwesenheit von Base zur entsprechenden Aldonsäure umlagert (Benzilsäure-Umlagerung). Welcher Reaktion man auch den Vorzug gibt, jedenfalls wird durch die Oxidation der reduzierenden Endgruppe zu den entsprechenden Carboxylgruppen die Neigung der Polysaccharide zur alkalischen Peelingreaktion zurückgedrängt. Als Folge des verminderten Kohlenhydratabbaus wird eine wesentlich bessere Selektivität der Delignifizierung und somit eine höhere Ausbeute erzielt.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit mit den Kohlenhydraten stellt die Oxidation einer Hydroxylgruppe zur entsprechenden Carbonylverbindung dar. Diese zur Ketolform umgelagerte Verbindung reagiert in alkalischem Milieu unter Spaltung der Cellulosekette (β -Eliminierung) (s. Abbildung 23).

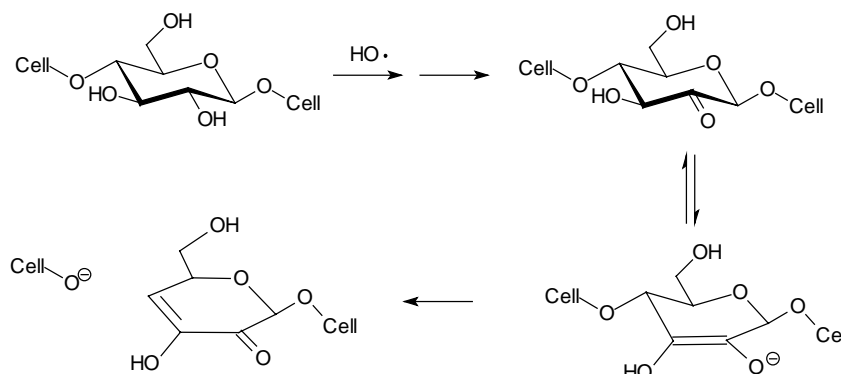


Abbildung 23: Oxidation zu Ketostrukturen in Polysaccharidketten und deren alkalische Spaltung durch β -Eliminierung nach Gratzl⁵¹.

Diese Spaltung der Polysaccharidketten, vor allem bei der Cellulose, führt zur Schädigung der Fasern. Dieser Typ der Celluloseschädigung tritt bevorzugt unter Anwesenheit von Hydroxylradikalen auf. Bei der Bleiche findet diese Art der Reaktion vor allem im Verlauf der Wasserstoffperoxidstufe statt⁵¹. Diese Art der Kettenverkürzung macht sich durch eine verminderte Viskosität der Lösungen bemerkbar.

2.2.1.2 Ozonstufe (Z)

Die große Anzahl an Reaktionsmöglichkeiten zwischen Zellstoffen und Ozon lässt sich auf eine Reihe von Faktoren zurückführen:

- Der ionische, mesomere Charakter des Ozonmoleküls
- Die beschränkte Stabilität des Ozons in wässrigen Lösungen, besonders in Gegenwart von Basen oder Spuren an Schwermetall-Verbindungen
- Übermäßig stark ausgeprägte Labilität der bei der Ozonisierung gebildeten Zwischenstufen

Ein Grund für die hohe Reaktivität des Ozons ist in dessen Struktur zu finden. Das Ozonmolekül lässt sich als Resonanzhybrid von vier mesomeren Grenzstrukturen beschreiben (Abbildung 24).

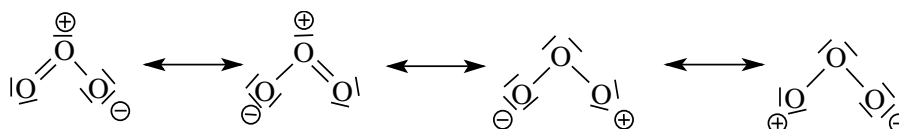


Abbildung 24: Die mesomeren Formen des Ozonmoleküls.

Folglich sind sowohl Dipolreaktionen als auch elektrophile und nucleophile Reaktionen mit einem Substrat möglich⁵². Die bevorzugte Reaktion des Ozons ist

aber die elektrophile Additionsreaktion. Aliphatische Doppelbindungen und aromatische Strukturen werden in der sogenannten Ozonolyse bevorzugt nach dem Crigee-Mechanismus⁵³ oxidiert. Nach einer 1,3 dipolaren Addition des Ozons folgen Cycloreversion und Rekombination des Ozonids (1,2,4-Trioxolan) und schließlich dessen Fragmentierung mit Einführung einer Carbonyl- oder Carboxylgruppe in den beiden Bruchstücken. Die bevorzugte Reaktion des Ozons an teil- und ungebleichten Zellstoffen ist die Addition an ungesättigte Strukturen im Lignin^{54,55,56} (Abbildung 25).

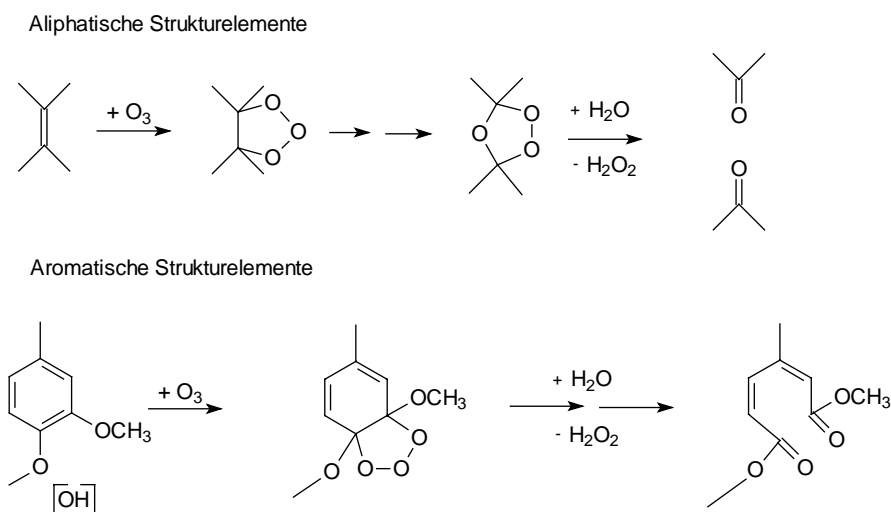


Abbildung 25: Reaktionen des Ozons mit aliphatischen und aromatischen Strukturen im Lignin^{54,55}.

Aufgrund des starken elektrophilen Charakters des Ozons besteht auch die Möglichkeit einer Substitutionsreaktion am aromatischen System. Dieser Reaktionstyp tritt bevorzugt unter Anwesenheit von sperrigen Gruppen an Aromaten auf. Nach dem Verlust von Sauerstoff entsteht eine weitere Hydroxylgruppe am aromatischen System (Abbildung 26).

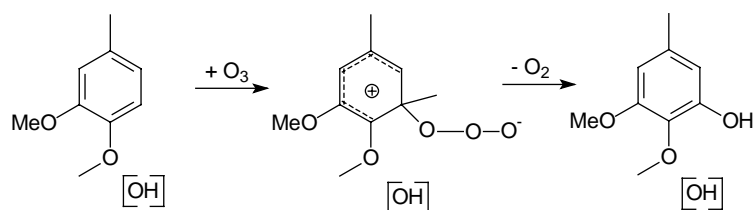


Abbildung 26: Hydroxylierung der aromatischen Ligninstrukturen.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit an den Lignineinheiten ist die oxidative Dealkylierung (Demethylierung) unter Bildung eines ortho-chinoiden Systems (Abbildung 27).

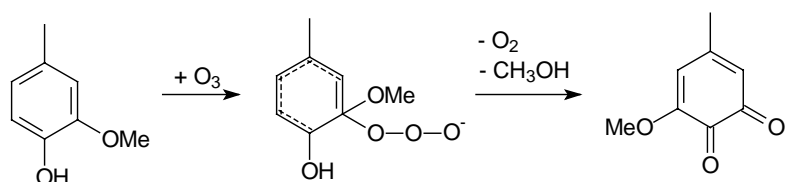


Abbildung 27: Oxidative Dealkylierung.

Für die aliphatischen Doppelbindungen kann als alternative Reaktion zur Ozonolyse und zur Fragmentierung des Moleküls eine Bildung des entsprechenden Epoxides auftreten (Abbildung 28).

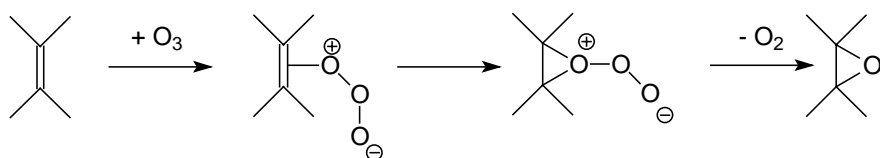
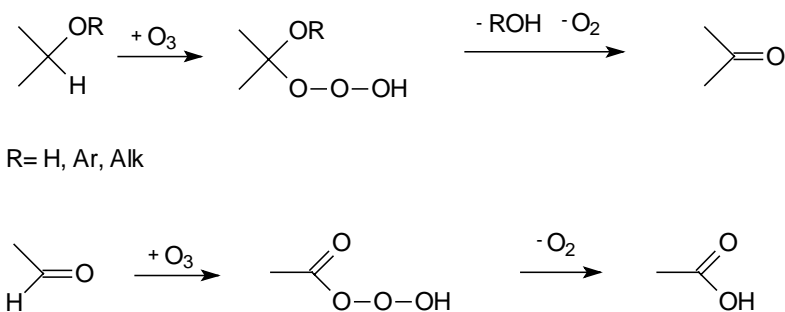


Abbildung 28: 1,1-Cycloaddition des Ozons an ungesättigte Strukturen.

Neben den 1,3-Cycloadditionen („Ozonolyse“), den Substitutionsreaktionen am aromatischen System und den 1,1-Cycloadditionen an der Doppelbindung kann es noch eine vierte Möglichkeit zur Reaktion mit Gruppen am Lignin geben. In einer Insertionsreaktion kann es zur Oxidation von Alkohol-, Ether- und Aldehydfunktionen kommen (Abbildung 29).

Abbildung 29: Einschubreaktionen von Ozon mit Alkohol-, Ether- und Aldehydstrukturen nach Gratzl⁵¹.

Bei den Reaktionen von Ozon mit Kohlenhydraten stellten Pan et al.⁵⁷ durch Untersuchungen an Methyl-β-D-Glucopyranosid fest, dass diese Modellverbindungen unter dem „Einschub“-Mechanismus ozonisiert werden⁵¹. Dabei wird unter Beteiligung nichtbindender Elektronen in den Orbitalen der beiden Sauerstoffatome in Kohlenhydraten (Ring- und Glykosylsauerstoff) eine Spaltung der Cellulose eingeleitet (Abbildung 30).

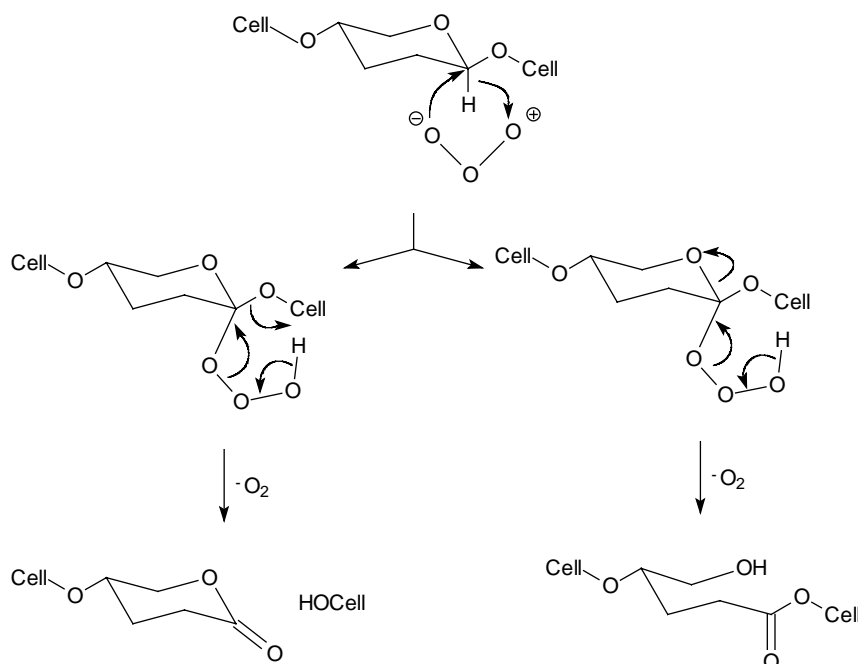


Abbildung 30: Oxidation der glukosidischen Gruppierungen durch Ozon nach Pan⁵⁷.

Allgemein lassen sich die Reaktionen des Ozons in zwei Kategorien einteilen. Die intermediär gebildeten Polyoxide können sowohl heterolytisch (ionisch) als auch homolytisch (radikalisch) fragmentieren. Die in Abbildung 31 und Abbildung 32 (s. S.46 und S.47) dargestellten Formeln sind dabei Beispiele für ionische Fragmentierungen. Beim homolytischen Zerfall dagegen entstehen Perohydroxyl- und Hydroxylradikale. Diese Spezies an Radikalen, wie sie auch in der Wasserstoffperoxidstufe entstehen, sind maßgeblich für den Abbau entlang der Cellulosekette verantwortlich. Die Bildung der Radikale lässt sich auch bei optimaler Reaktionsführung nicht komplett unterdrücken. Als Folge dieser Reaktion werden die ablaufenden Reaktionen in der Ozonstufe mit Fortgang der Reaktion unselektiver und führen neben dem erwünschten Abbau des Restlignins und Oxidation der reduzierenden Endgruppen auch zu den unerwünschten Oxidationen der Polysaccharidkette und vermutlich auch der Spaltung der glykosidischen Bindungen.

Einen umfassenden Überblick über Bleichsequenzen unter der Einbeziehung von Ozon haben Byrd et al.⁵⁸ publiziert. Dabei wurden auch die Reaktionsparameter pH-Wert, Konsistenz, Temperatur und Ozonzusatz diskutiert. Je nachdem, welcher Stoff behandelt wird, variieren dabei die in der Ozonstufe gewählten Stoffdichten von 25-55%. Man geht jedoch davon aus, dass die Bleiche aufgrund der schlechten Löslichkeit von Ozon in Wasser bei einer möglichst hohen Stoffdichte durchgeführt werden soll. Die Tatsache, dass ein optimaler Bereich dabei in einer Größenordnung von 40% zu finden ist, stellt eine Schwierigkeit in der technischen Durchführung dar.

Eine weitere Verfahrensvariante besteht in einer Einbringung des Ozons im Mittelkonsistenzbereich. Generell ist mit einer Schädigung der Cellulose zu rechnen.

So stellten Liebergott und van Lierop⁵⁹ fest, dass durch eine Weißgraderhöhung mit Ozon sowohl eine Abnahme der Kappa-Zahl als auch der Viskosität auftritt. Es wurde beobachtet, dass der optimale Zusatz an Ozon zwischen 0,9 und 1% Ozon/otro Zellstoff liegt.

2.2.1.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)

In der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bleichsequenz O-Z-P stellt die P-Stufe das letzte Glied dar. Die Chemie in dieser Stufe bietet also die letzte Möglichkeit, dem Zellstoff einen möglichst hohen Endweißgrad und eine möglichst hohe Resistenz gegen jegliche Umwelteinflüsse zu verleihen. Als farbgebende Substanzen befinden sich in den Fasern noch vorwiegend Chinone, Enone, Zimtalkohole und Fe(III)-Brenzkatechin-Komplexe⁶⁰. In der P-Stufe ist die für die Bleiche reaktive Verbindung das Perhydroxylanion, das sich unter den basischen Bedingungen dieser Stufe bildet. Als starkes Nucleophil reagiert diese Anion bevorzugt mit ungesättigten Strukturen, wie CO-Gruppen oder Doppelbindungen, welche in Konjugation mit CO-Gruppen in den Seitenketten der Phenylpropaneinheiten stehen. Nach der Bildung von enolischen Hydroperoxiden, der Eliminierung von OH^- und der Umlagerung der Oxirane werden die angegriffenen Strukturen in wasserlösliche farblose Säuren überführt (Abbildung 31).

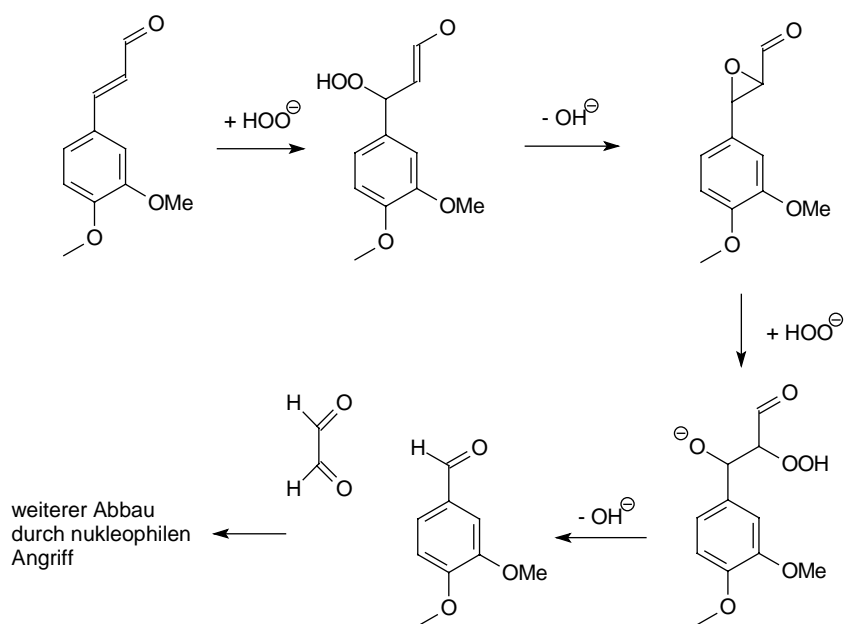


Abbildung 31: Nucleophiler Angriff auf konjugierte Seitenkette und anschließende Fragmentierung nach Gellerstedt⁶⁰.

Chinoide Systeme reagieren mit Wasserstoffperoxid durch die Addition von HOO^- an chinoide $\text{C}=\text{O}$ - oder zu diesen konjugierte $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen. Für die Spaltung der entstehenden Halbketale wird ein intramolekularer nucleophiler Angriff durch das Peroxid anion auf die Carbonylkohlenstoffatome mit Dioxetanstruktur oder eine

alkaliinduzierte heterolytische Spaltung der C-C-Bindung der beiden CO-Gruppen tragenden C-Atome angenommen⁶¹. In beiden Fällen entstehen als Endprodukte die gleichen, gut wasserlöslichen Muconsäurederivate (Abbildung 32).

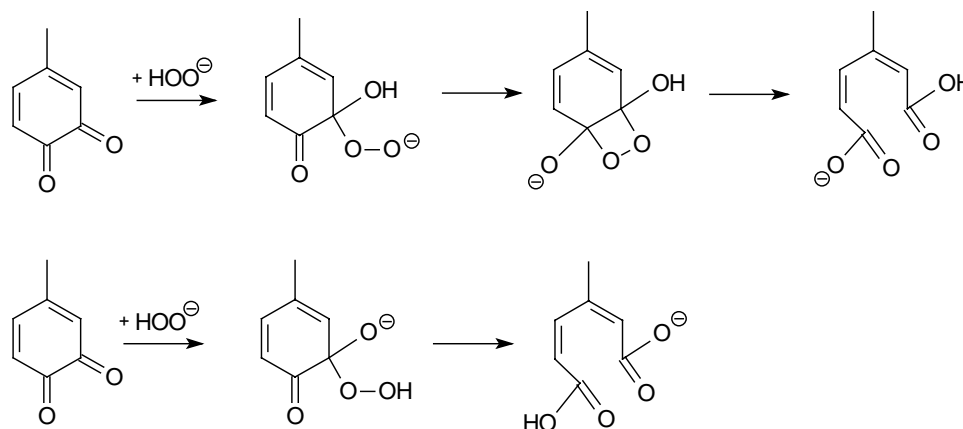


Abbildung 32: Nucleophiler Angriff auf Chinoidstrukturen mit anschließender Ringspaltung über Dioxetane (a) sowie alkaliinduzierte, heterolytische Ringspaltung (b) nach Gierer⁶¹.

Über die Reaktionsmöglichkeiten zwischen Lignin und Wasserstoffperoxid wurden widersprüchliche Ergebnisse veröffentlicht. Von Dence⁶² wurden Dakin- bzw. Dakin-ähnliche Reaktionen an der Seitenkette von Ligninbausteinen, die zu einem Ligninabbau führen können, beschrieben. Dagegen waren bei Untersuchungen mit Ligninmodellsubstanzen weder Wasserstoffperoxid noch Perhydroxylionen in der Lage, phenolische Ligninstrukturen zu oxidieren^{63 64}. Für die Delignifizierung in der P-Stufe werden laut Gellerstedt et al.⁶⁵ und Lachenal et al.⁶⁶ Reaktionen zwischen Lignin und Radikalen verantwortlich gemacht. Daher ist ein bestimmter Gehalt an Radikalen für die Delignifizierung notwendig. In Abhängigkeit von dem verfolgten Ziel in der P-Stufe (Bleiche oder Delignifizierung) müssen die Parameter entsprechend eingestellt werden⁶⁷. Die reaktiven Verbindungen für die O- und die P-Stufe sind identisch. Die relativen Anteile aber differieren in den unterschiedlichen Stufen. Wegen des hohen Gehaltes an Wasserstoffperoxid ist die P-Stufe sehr empfindlich gegenüber Zersetzungsreaktionen. Dies begründet die Wichtigkeit der Kontrolle der Metallionenkonzentration in dieser Stufe⁶⁸.

Auch für Reaktionen zwischen den Polysacchariden und den reaktiven Substanzen ist die Kenntnis der Zentren für nucleophile Reaktionen von Bedeutung. In Abbildung 33 sind die reaktiven Zentren der „geschädigten“ Celluloseketten dargestellt. Dabei werden an den Kohlenhydraten vorwiegend die α,β -Dicarbonyl angegriffen und in analoger Weise fragmentiert.

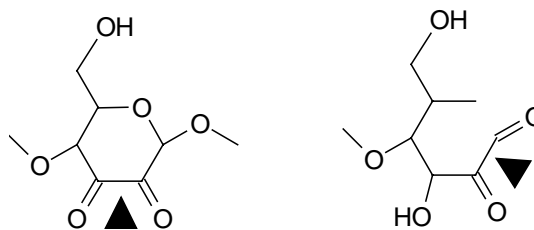


Abbildung 33: Reaktive Zentren für nucleophile Reaktionen.

Wie erwähnt sollen durch die Peroxidbehandlung vor allem chinoide Strukturtypen oxidiert werden. Des weiteren können aber auch Additionsreaktionen an α,β -Dicarbonylstrukturen stattfinden. In Abbildung 34 sind dazu die Reaktionsmöglichkeiten von Dicarbonylverbindungen mit dem Hydroperoxidanion abgebildet. Man erkennt, wie durch unterschiedliche Reaktionen jeweils neue Carboxylgruppen gebildet werden.

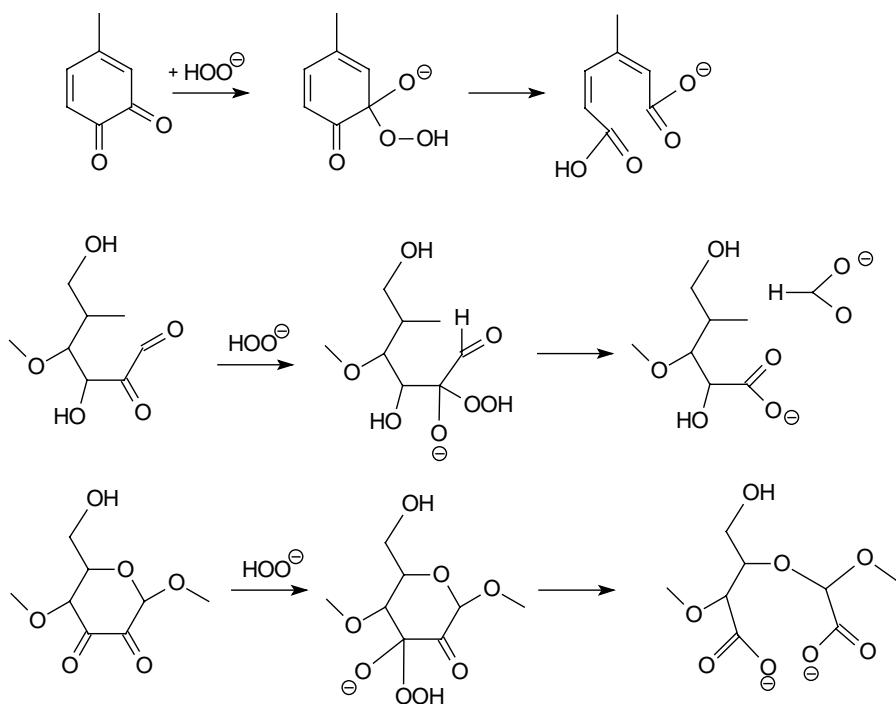


Abbildung 34: Addition des Hydroperoxidanions (HOO^-) an α,β -Dicarbonylstrukturen in Ligninbausteinen und Cellulose nach Gierer⁶¹.

2.2.2 Reaktionen in den Stufen mit chlorhaltigen Bleichmitteln

2.2.2.1 Chlorstufe (C)

Bei klassischen Bleichsequenzen mit chlorhaltigen Bleichmitteln stellt die Chlorierung mit elementarem Chlor die erste Stufe dar. Die wichtigste Aufgabe der Chlorierung ist die Überführung des Restlignins im Zellstoff in wasserlösliche bzw. alkalilösliche Produkte. Der größte Vorteil dieser Reaktion ist die hohe Selektivität des

Bleichmittels bezüglich der Reaktion mit Lignin^{69,70}. Da dieses mit der Cellulose praktisch nicht reagiert, wirkt sich eine etwaige Überdosierung nicht auf die Zellstoffqualität aus. Neben seiner hohen Wirksamkeit hat Chlor den Vorteil eines geringen Preises.

Während der Behandlung mit Chlor ist keine Aufhellung des Zellstoffes festzustellen. Chlor reagiert während des Prozesses hauptsächlich mit den aromatischen Doppelbindungen der Ligninbausteine. Während der Chlorierung ist der initiiierende Schritt ein elektrophiler Angriff eines Chlorkations unter Bildung eines cyclischen Chloroniumions oder eines Carbokations (Abbildung 35).

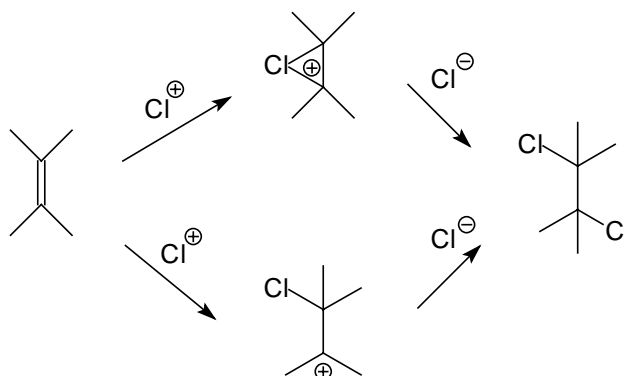


Abbildung 35: Addition von Chlor an olefinische Doppelbindungen.

Da sich im Lignin mehr aromatische Systeme als aliphatische Doppelbindungen befinden (Abbildung 11), findet die Substitutionsreaktion am Aromaten (Abbildung 36) weitaus häufiger als eine Additionsreaktion an Doppelbindungen statt. Die Anzahl der Chloratome und ihre Position am Ring sind von der Struktur des Ligninmoleküls abhängig. Bei Chlorüberschuss können maximal 3 Wasserstoffatome am Ring durch Chloratome substituiert werden. Dies geschieht in den Stellungen 2,5 und 6 am Benzolkern einer unkondensierten Guayacyleinheit, bevorzugt an der 5er Position. Ist diese jedoch durch eine Alkyl-, Aryl- oder Methoxygruppe besetzt, findet die Substitution vorzugsweise in Position 6 statt.

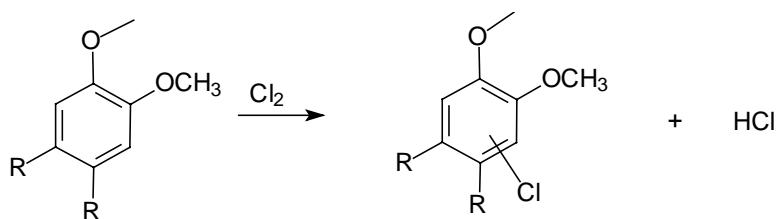


Abbildung 36: Substitution am aromatischen System während der Delignifizierung mit Chlor.

Im allgemeinen liegt der Chloreinsatz bei verschiedenen Zellstoffen im Bereich von 1,0 bis 1,8g/g Restlignin im Zellstoff. Bei Sulfitzellstoffen, deren Restlignin leichter

löslich ist als bei Sulfatzellstoffen, ist der Chloreinsatz geringer. Nadelholzzellstoffe benötigen einen höheren Chloreinsatz als Laubholzzellstoffe. Es wurde festgestellt, dass unter den üblichen technischen Bedingungen bei der Chlorierung zwischen 1 und 2 Chloratome pro Ligninbaustein durch Substitutionsreaktion am Phenolring eingeführt werden.

Zu einer Fragmentierung der Phenylpropaneinheit kann es kommen, wenn in der Seitenkette eine freie Hydroxylgruppe steht (Abbildung 37). Bei einer solchen Reaktion wird der aromatische Teil vom aliphatischen getrennt und das Ligninmolekül gespalten.

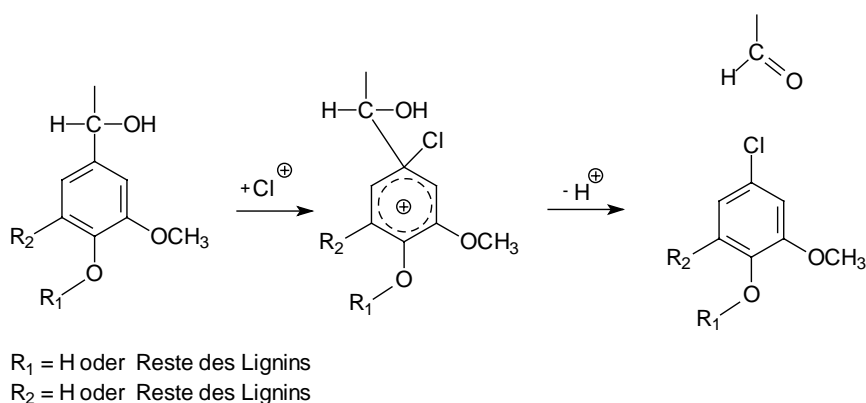


Abbildung 37: Fragmentierung der Lignineinheiten durch Chlorbleiche⁷¹.

Neben den Substitutionsreaktionen kommt es während der Chlorbleiche auch zur Oxidation des aromatischen Systems⁷¹.

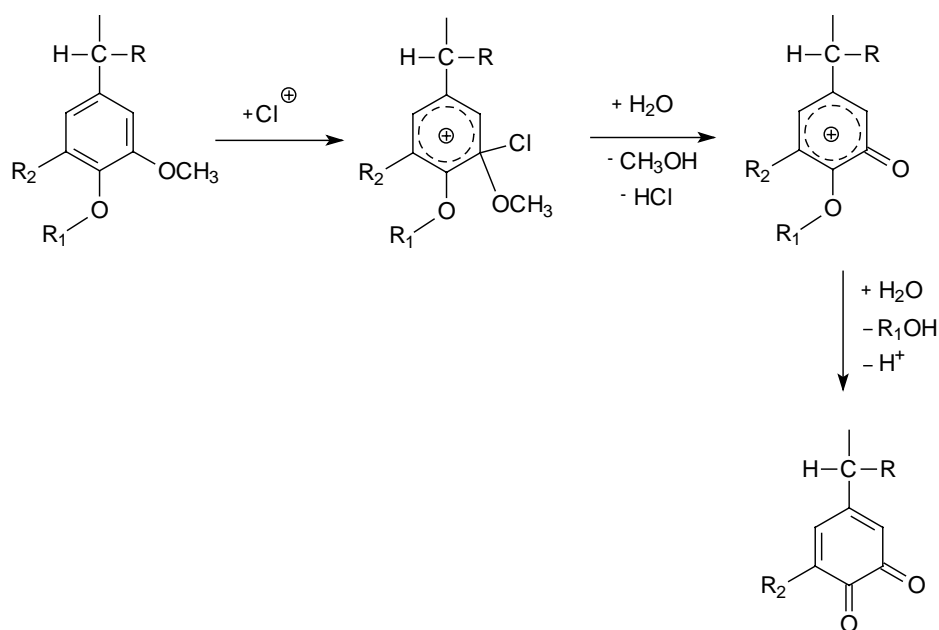


Abbildung 38: Oxidation von Ligninbausteinen unter Generierung von chinoiden Systemen⁷¹.

Das Verhältnis zwischen Substitutions- und Oxidationsreaktionen während der Chlorierung ist von der Art des zu bleichenden Zellstoffes und von den gewählten Reaktionsbedingungen abhängig. Bei industriell durchgeführten Chlorierungen liegen die beiden Reaktionsarten in einem etwa gleichem Verhältnis.

Zusammengefasst lassen sich die fragmentierenden Reaktionen, sowohl die Substitution als auch die Oxidation des Lignins zum chinoiden System während der Chlorbleiche darstellen (Abbildung 39).

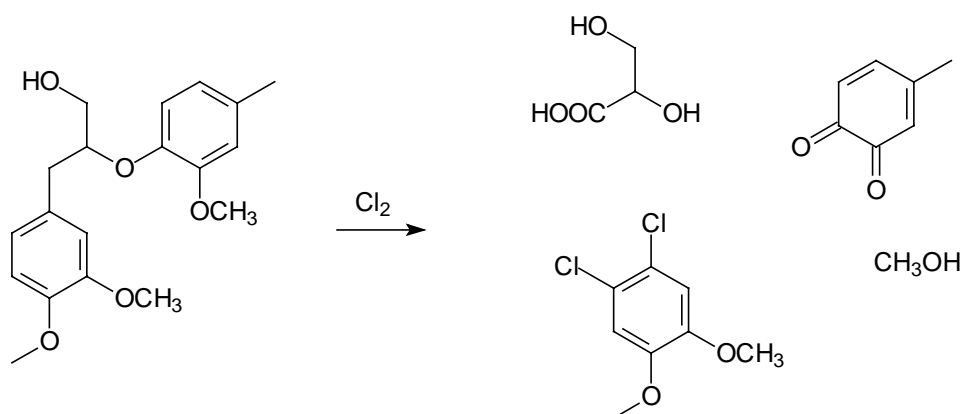


Abbildung 39: Fragmentierung des Lignins während der Chlorbleiche.

Chlor ist ein selektives Oxidationsmittel und reagiert schneller mit Lignin als mit der Cellulose⁷². Da aber nach der Chlorierung stets niedrigere Viskositätszahlen gefunden werden⁷³ als in den ungebleichten Zellstoffproben, ist auch mit einem Kohlenhydratabbau zu rechnen. Dabei werden die abgebauten Kohlenhydrate zum Teil aus den Zellstoffen herausgelöst. Ein weiterer Verlust an Kohlenhydraten erleiden die Zellstoffe durch den Verlust an Polyosen. Der Kohlenhydratabbau findet durch eine Oxidation oder durch eine durch Chlor katalysierte Hydrolyse statt. Dabei werden die Stellungen 1,2,3 und 6 an den Anhydroglucoseeinheiten angegriffen. Bei den Oxidationsreaktionen können die primären und sekundären Hydroxylgruppen in Aldehyd- und Ketogruppen umgewandelt werden (s. Abbildung 40). Diese Gruppen führen dann im sauren oder alkalischen Milieu zu einer Depolymerisation.

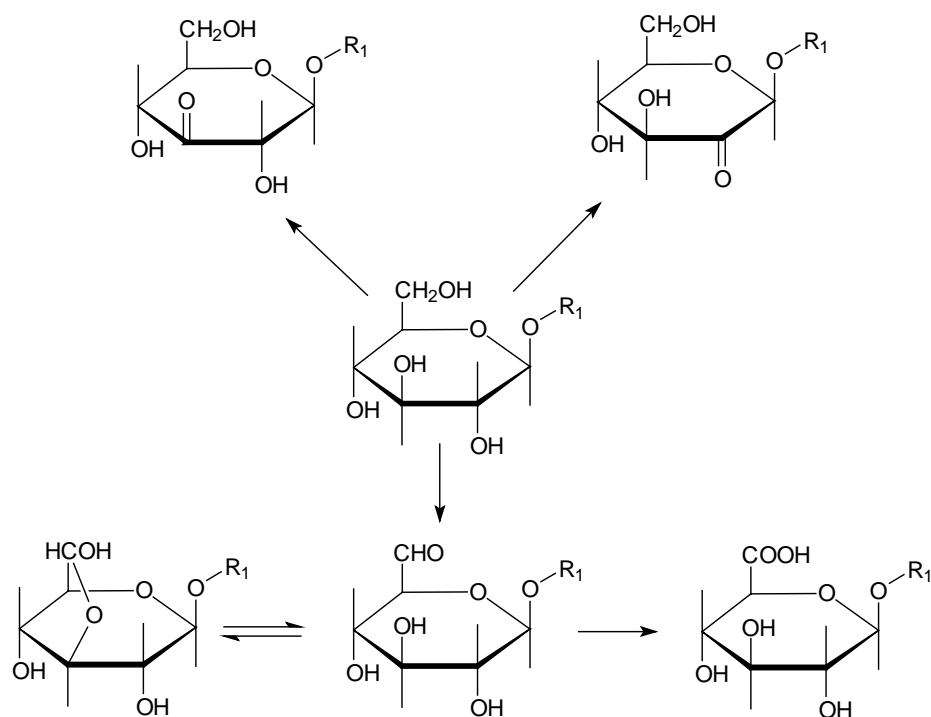


Abbildung 40: Oxidationsreaktionen an Kohlenhydraten während der Chlorierung⁷³.

Erfolgt die Oxidation am C(1)-Atom in der Cellulosekette, so kommt es zur direkten Depolymerisation. Diese Reaktionsmöglichkeit ist in Abbildung 41 dargestellt.

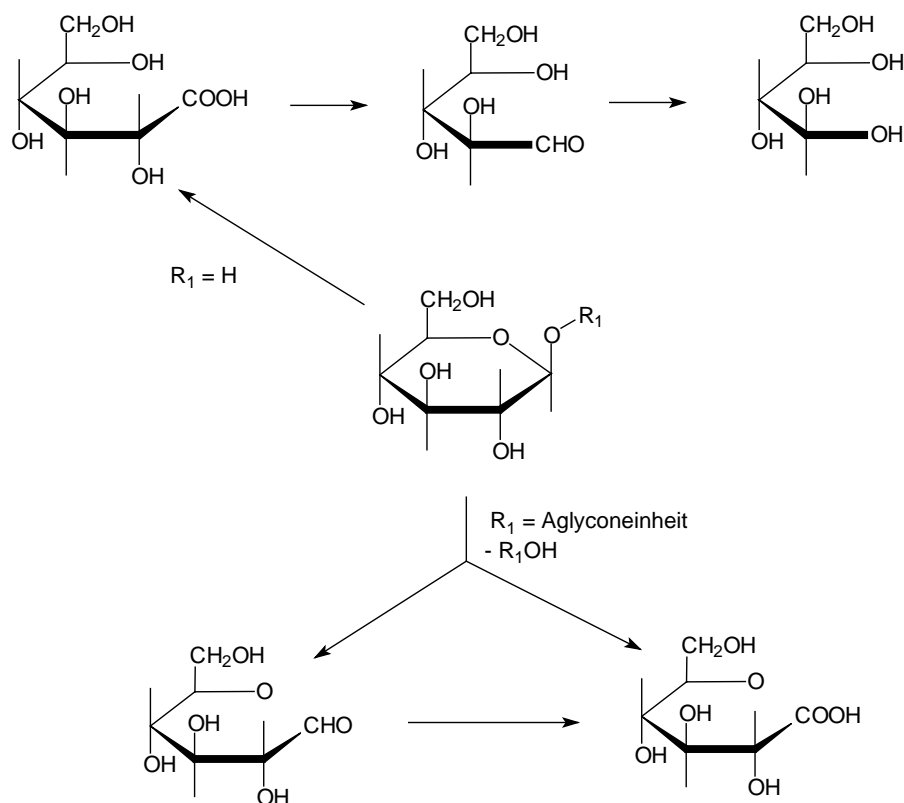


Abbildung 41: Kohlenhydratabbau durch Spaltung von β -1-4-glucosidischen Bindungen⁷³.

Die Reaktion erfolgt dann unter Spaltung der β -1-4-glucosidischen Bindung und anschließender Generierung von Aldosen und Aldonsäuren.

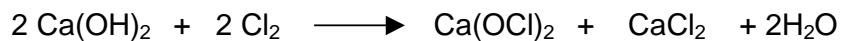
2.2.2.2 Alkaliextraktion (E)

In ungebleichten Sulfitzellstoffen liegt Lignin im Gegensatz zu Sulfatzellstoff weniger kondensiert, dafür jedoch sulfoniert vor. Bei der Chlorierung wird das Lignin sowohl fragmentiert als auch oxidiert und so in eine wasserlösliche Form überführt. Da die Wasserlöslichkeit des Chlorlignins noch nicht groß genug ist, um es durch Wäsche mit Wasser aus den Zellstoffen quantitativ entfernen zu können, wird einer Chlorierung immer eine alkalische Extraktionsstufe nachgeschaltet. Dabei kommt es zum Austausch der im aromatischen System befindlichen Chloratome durch Hydroxylgruppen. Dies führt zu einer Steigerung der Löslichkeit der Ligninfragmente. Ein weiterer Grund für die Behandlung des Zellstoffes mit Natronlauge ist, wasserunlösliche Harz- und Fettsäuren durch eine Verseifung in eine lösliche Form zu überführen. Sind die Zellstoffe für die Produktion von Chemiezellstoffen vorgesehen, so hat die alkalische Extraktion zudem die Aufgabe, Hemicellulosen aus den Zellstoffen zu entfernen und die Celluloseketten teilweise abzubauen. Wird die alkalische Extraktion mit diesem Ziel durchgeführt, sind verschärfte Bedingungen einzuhalten. Bei Sulfitzellstoffen werden technische Extraktionen mit 1-1,5Gew.-% NaOH/otro Zellstoff, bei 40-60°C Reaktionstemperatur und 60-90 min Extraktionsdauer durchgeführt. Bei Chemiezellstoffen werden bis zu 90°C und 15% NaOH/otro Zellstoff eingesetzt.

Die größten Nachteile der C- und E-Stufen liegen in einer extrem starken Belastung der Abwässer. 90% der BSB-Belastung und 100% der Farbbelastung der Bleichabwässer entstehen bei der Chlorierung und Extraktion. Die meist niedermolekularen Ligninderivate haben eine große potentielle toxische Wirkung auf Lebewesen in den Gewässern. Sie sind in biologischen Kläranlagen nur zu etwa 50% abbaubar und können auch durch den großen Chlorgehalt nicht einfach verbrannt werden.

2.2.2.3 Hypochloritstufe (H)

Nach abgeschlossener C-E-Sequenz befinden sich noch etwa 0,5-0,8% Restlignin im Zellstoff. Dieses Restlignin ist so stark gefärbt, dass ein Aufhellen des Zellstoffes nur durch eine „Nachbleiche“ möglich wird. In Bleichsequenzen, die mit chlorhaltigen Bleichmitteln durchgeführt werden, löst man dieses Restlignin mittels oxidativer Bleichmittel wie z.B. Hypochlorit oder Chlordioxid. Für die Hypochloritbleiche werden Natrium- und Calciumhypochlorit verwendet. Diese werden entsprechend folgenden Reaktionsgleichungen hergestellt:



Der Wirkungsgrad der Hypochloritbleiche hängt von der Bleichchemikalieneinsatzmenge, Temperatur, Bleichdauer, pH-Wert und Konsistenz ab. Der pH-Wert ist für das System von großem Einfluss, da die Dissoziation der Hypochloritlösung eine Funktion des pH-Wertes ist. Bei einem pH-Wert von 2 existiert in der Lösung nur elementares Chlor. Bei höheren pH-Werten bildet sich jedoch HOCl und durch die Dissoziation OCl⁻-Ionen. Bei pH-Werten über 9,5 befinden sich nur OCl⁻-Ionen in der Lösung⁷⁴. Während des Bleichprozesses sinkt der pH-Wert und kann sich nahe beim Neutralpunkt einstellen. Es bilden sich saure Produkte wie Kohlen- und Oxalsäure, die die Base des Hypochlorits binden. Der pH-Wert muss somit durch einen höheren Initial-pH-Wert (pH = 11) während der Bleiche alkalisch gehalten werden. Andernfalls würde die Cellulose im schwach sauren Milieu (pH = 6-7) stark angegriffen werden⁷⁵, wodurch eine negative Beeinflussung von Weißgrad, α -Cellulosegehalt, Festigkeitseigenschaften und Polymerisationsgrad resultieren würde. Üblicherweise wird der pH-Wert durch Zugabe von NaOH eingestellt. Um einen pH-Wert von 8,3 bei der Bleiche zu erreichen, müssen ca. 25-30% NaOH, bezogen auf aktives Chlor, zugesetzt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Temperatur abhängig. Die besten Ergebnisse in bezug auf die Zellstoffqualität werden bei 35-45°C erreicht. Nach Einführung von geschlossenen Wasserkreisläufen wurde die Hypochloritstufe zwangsläufig bei einer Temperatur von 70°C durchgeführt. Auch bei diesen Temperaturen werden gute Bleichergebnisse erzielt. Der pH-Wert ist dabei ständig über 11 zu halten⁷⁶. Industriell wird die Bleiche bei einer Stoffdichte von 10 bis 15% und einer Reaktionsdauer von 3-4h durchgeführt.

Eine Aufhellung des Zellstoffes nach der C-E-Sequenz wird mit Hilfe der H-Stufe erreicht. Dabei werden die chromophoren Gruppen im Restlignin zerstört. Durch Hypochlorit können sowohl Oxidations- als auch Chlorierungsreaktionen stattfinden. Bei den hohen pH-Werten laufen während der Hypochloritstufe praktisch nur Oxidationsreaktionen ab. Bei der Hypochloritbleiche werden die freien phenolischen Hydroxylgruppen oder die Phenol-Ether-Bindungen in der α - oder β -Position der Phenylpropaneinheit angegriffen⁷⁷(Abbildung 42).

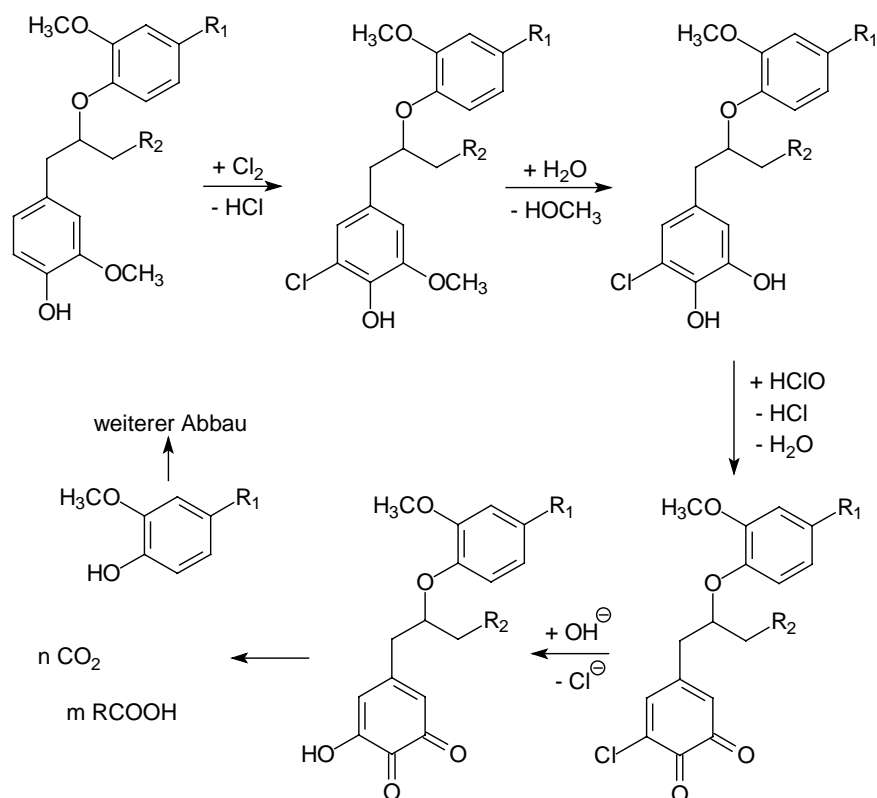


Abbildung 42: Reaktionen während der Hypochloritbleiche an Ligninbausteinen nach Kraft⁷⁷.

Die Endprodukte der oxidierten Restligninbausteine sind Methanol, organische Säuren und Kohlendioxid. Hypochlorit ist kein selektiv wirkendes Oxidationsmittel und reagiert sowohl mit dem Lignin als auch mit der Cellulose. Kritisch ist dies, da in den vorgebleichten Zellstoffen nur noch ein Restligningehalt von max. 1% vorliegt. Die Abbaureaktionen der Kohlenhydrate können dabei wie in Abbildung 43 dargestellt stattfinden.

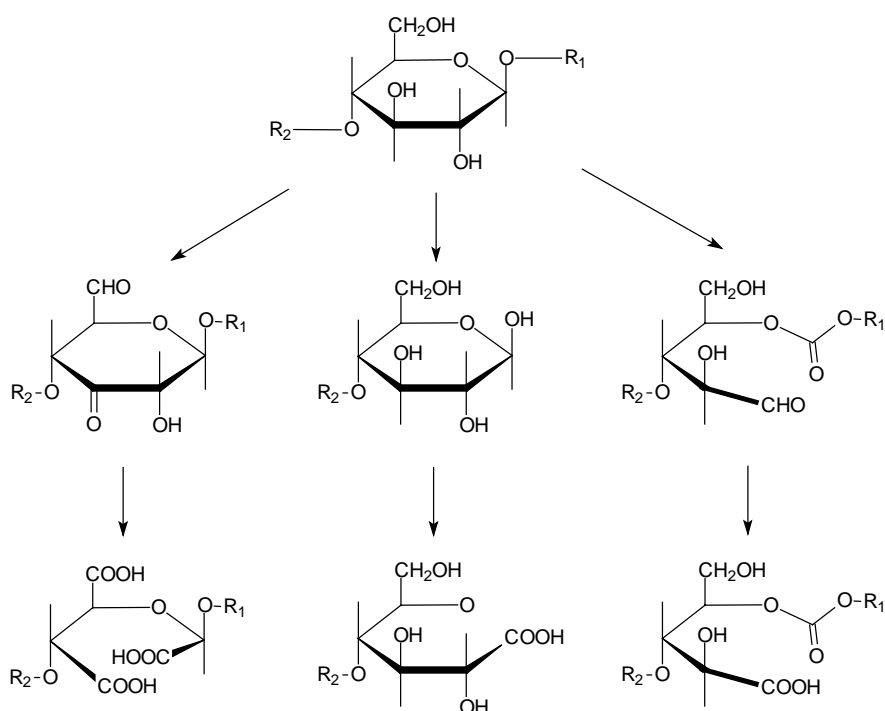


Abbildung 43: Celluloseoxidation durch Hypochlorit.

Dabei wird eine Hydroxylgruppe der Anhydroglucoseeinheit zu einer Carbonylgruppe oxidiert. Die Hydroxylgruppe an C6 wird dabei weiter zur Carboxylgruppe oxidiert. Wurde die Hydroxylgruppe an C2 oder C3 oxidiert, so kommt es unter Generierung von Carboxylgruppen zur Ringspaltung. Eine zweite Möglichkeit besteht in der Aufspaltung der β -1-4-glucosidischen Verbindung mit einer anschließenden Oxidation der reduzierenden Endgruppe zur Carboxylgruppe. Findet die Ringspaltung zwischen C1 und C2 statt, so entsteht eine Aldehydgruppe an C2 und eine Carbonestergruppe an C1. Anschließend kann hier noch eine weitere Oxidation an C2 zur Carboxylgruppe stattfinden.

3 Durchgeführte Versuche

Die Bezeichnung der einzelnen Bleichstufen erfolgte nach Anlehnung an das TAPPI Technical Information Paper 0606-21⁷⁸.

3.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)

Die Reaktionsbedingungen für die Alkali/Sauerstoff-Behandlung wurden in Anlehnung an die Verfahren im technischen Maßstab gewählt. Dabei wurde aus apparativen Gründen bei einer niedrigen Stoffdichte gearbeitet. In der folgenden Tabelle 5 sind die Niveaus der variablen Bedingungen der Versuche wiedergegeben.

Tabelle 5: Versuchsplan zur Untersuchung der Alkali/Sauerstoffstufe.

Versuchsnummer	Temperatur [°C]	Druck [bar]
O 1	95	9
O 2	95	3
O 3	65	9
O 4	65	3
O 5	65	6
O 6	80	9
O 7	80	3
O 8	80	6
O 9	95	6
O 10 (für O-Z- und O-Z-P-Sequenz)	75	3

Bei allen Bleichversuchen wurden folgende Parameter konstant gehalten:

- 2% NaOH
- Reaktionsdauer 30 min (unter einem Druck von 3,6 und 9 bar)

- 60 min ohne Überdruck (diese Bedingungen sollten den Durchgang durch den Reaktor simulieren, in dem sich das Bleichgut bei einer Förderung von unten nach oben anfangs unter hydrostatischem Druck befindet und im Verlauf der Bleiche kontinuierlich an Druck verliert)
- Stoffdichte 5%
- Reaktordurchmischung mit einer Umdrehungszahl von 300 U/min

Für die im Anschluss an die O-Stufe durchgeführten Z- und P-Stufen wurde eine Bleichstufe (O-10) unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

- 2% NaOH
- 3 bar Sauerstoffdruck
- 5% Stoffdichte
- 300 U/min
- 75°C Reaktionstemperatur
- 30 min Reaktionszeit unter Druck
- Anschließend wurde die Mischung noch weitere 60 min ohne Überdruck gerührt.

3.2 Ozonstufe (Z)

In dieser Arbeit wurde die Ozonbleichstufe im Hoch-Konsistenz-Bereich (HC-Bereich) durchgeführt. Als Ausgangszellstoff diente ein durch eine Alkali/Sauerstoffstufe delignifizierter Fichtensulfitzellstoff (Versuch O 10). Die Bedingungen der Ozonbleichstufe sind in Tabelle 6 aufgeführt. Zum Einstellen des pH-Wertes (pH = 2 und 4) wurde der Zellstoff bei einer Stoffdichte von 2% mit 1n H₂SO₄ angesäuert. Anschließend wurde der Zellstoff durch einen Schleudervorgang wieder auf einen Trockengehalt von ca. 40% entwässert und zur Vergrößerung der Faseroberfläche geflufft.

Tabelle 6: Versuchsplan zur Untersuchung der Ozonbleichstufe.

Versuchsnummer	pH-Wert	Temperatur [°C]	Ozonzusatz [Gew.-%/otro Zellstoff]
O-Z 0	2	RT	0
O-Z 1	4	40	1
O-Z 2	4	40	1
O-Z 3	4	60	0,5
O-Z 4	4	60	1,5
O-Z 5	4	20	0,5
O-Z 6	4	20	1,5
O-Z 7	2	40	1
O-Z 8	2	60	1,5
O-Z 9	2	60	0,5
O-Z 10	2	20	1,5
O-Z 11	2	20	0,5
O-Z 12	2	20	1
O-Z 13	2	60	1

Für die anschließende Endbleiche mit Wasserstoffperoxid wurde ein Zellstoff verwendet, der unter den folgenden Bedingungen behandelt worden war:

- Ozon 1 %/otro Zellstoff
- pH-Wert 2
- Konsistenz 37%
- Reaktionstemperatur 20°C

3.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)

Die in Tabelle 7 der P-Stufe wiedergegebenen Versuchsbedingungen wurden in Anlehnung an die Bedingungen der technischen Peroxidbleiche gewählt.

Tabelle 7: Versuchsplan zur Untersuchung der Peroxidbleichstufe (nach vorheriger O-Z-Sequenz).

Versuchsnummer	H ₂ O ₂ -Zusatz [%]	Reaktions- temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]
O-Z-P 0	0	0	0
O-Z-P 1	1	50	1
O-Z-P 2	1	90	1
O-Z-P 3	3	50	1
O-Z-P 4	1	90	1
O-Z-P 5	1	90	5
O-Z-P 6	1	50	5
O-Z-P 7	3	50	5
O-Z-P 8	3	90	5
O-Z-P 9	2	70	3
O-Z-P 10	2	70	3

Folgende Parameter wurden konstant gehalten:

- Stoffdichte: 10%
- NaOH: 3% / otro Zellstoff

3.4 Chlorstufe (C)

In Tabelle 8 sind die Bedingungen der Versuche zur Chlorierung angegeben.

Tabelle 8: Versuchsplan zur Untersuchung der Chlorstufe.

Versuchsnummer	Reaktionszeit [min]	Chlorzusatz [%/otro Zellstoff]
C 1	2	1
C 2	5	1
C 3	30	1
C 4	2	4
C 5	5	4
C 6	30	4
C 7	2	8
C 8	5	8
C 9	30	8
C10	2	2
C 11	5	2
C 12	30	2
C 13 (für H-Stufe)	30	3

Es wurde bei einer konstanten Stoffdichte von 3% gearbeitet. Im Anschluss wurden die Zellstoffe einer alkalischen Extraktionsstufe unterzogen.

3.5 Alkaliextraktion (E)

In dieser Arbeit wird generell nach der C-Stufe eine alkalische Extraktionsstufe durchgeführt. Dabei wurden die Extraktionen unter den folgenden Bedingungen

durchgeführt:

- NaOH 1,5 Gew.-%/otro Zellstoff
- Reaktionszeit 1h
- Temperatur RT
- Stoffdichte 5%

3.6 Hypochloritstufe (H)

In Tabelle 9 sind die Versuchsbedingungen, unter denen die Hypochloritbleiche durchgeführt wurde, aufgelistet. Als Ausgangszellstoff diente ein Fichtensulfitzellstoff, der durch eine C-E-Sequenz delignifiziert wurde (Versuch C 13). Dabei wurde dieser Zellstoff mit 3% Chlor über eine Reaktionszeit von 30min behandelt.

Tabelle 9: Versuchsplan zur Untersuchung der Hypochloritstufe.

Versuchsnummer	aktives Chlor [%]	Reaktions- Temperatur [°C]	Reaktionszeit [min]
C-H 1	0,5	20	2
C-H 2	1	20	4
C-H 3	0,5	20	6
C-H 4	1,5	20	6
C-H 5	1,5	20	2
C-H 6	1	40	4
C-H 7	1	60	4
C-H 8	0,5	60	2
C-H 9	1,5	60	6
C-H 10	0,5	60	6
C-H 11	1,5	60	2

Die Reaktionen wurden bei einer konstanten Stoffdichte von 5% durchgeführt.

4 Ergebnisse der Bleichversuche

4.1 Alkali/Sauerstoff - Behandlung (O-Stufe)

4.1.1 Ausbeute

Die ersten Stufen in den jeweiligen Bleichsequenzen (O-Z-P und C-E-H) sollen dazu dienen, einen möglichst hohen Anteil an Lignin aus den Zellstoffen zu entfernen. In welcher Ausbeute der Faserstoff nach der alkalischen Sauerstoffdelignifizierung (O-Stufe) vorliegt, ist in Abbildung 44 zu erkennen.

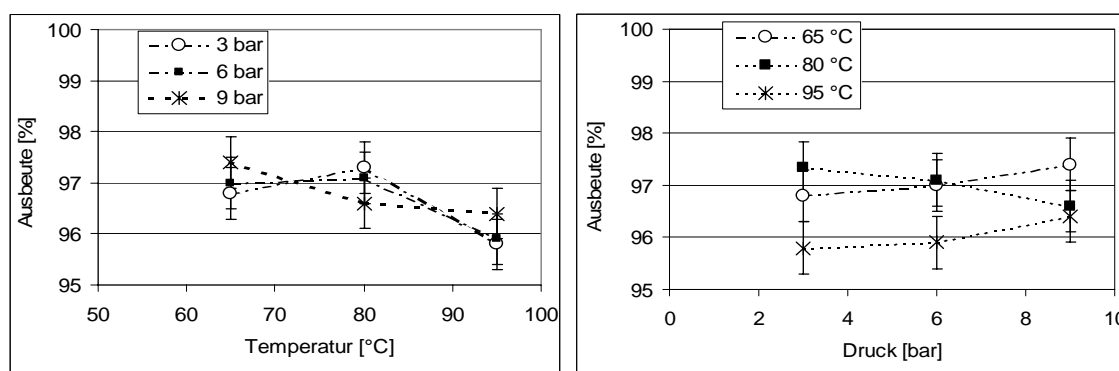


Abbildung 44: Ausbeute der O-Stufe in Abhängigkeit von Temperatur (65, 80 und 95 °C) und Sauerstoffdruck (3, 6 und 9 bar).

Während der Behandlung der Zellstoffe im alkalischen Medium kommt es zu einem Verlust von ca. 2,5 bis 4 % Substanz. Neben den löslichen Ligninfragmenten stellen alkalilösliche Polyosen den größten Anteil des Verlustes an Substanz dar.

4.1.2 Entwicklung der Kappa-Zahl

Um den Aufschlussgrad der Zellstoffe nach der Kochung und den Erfolg einer Bleichstufe charakterisieren zu können, ist die Bestimmung der Kappa-Zahl eine seit langem benutzte Methode. Durch sie wird der durch Kaliumpermanganat oxidierbare Anteil an Substanzen im Zellstoff bestimmt. Da das Lignin der Hauptanteil dieser Substanzen ist, lässt sich durch die Kappa-Zahl eine Aussage über den Anteil an Lignin in den Zellstoffen treffen. Man kann gleichzeitig diese Kennzahl auch als ein Maß für das Reduktionspotential der Zellstoffe interpretieren.

Die Kappa-Zahl soll durch die alkalische Sauerstoffbehandlung möglichst effektiv reduziert werden. In der Abbildung 45 sind die Kappa-Zahlen nach einer Delignifizierung in einer O-Stufe gegen die Temperatur und den Sauerstoffdruck der Bleichstufe aufgetragen.

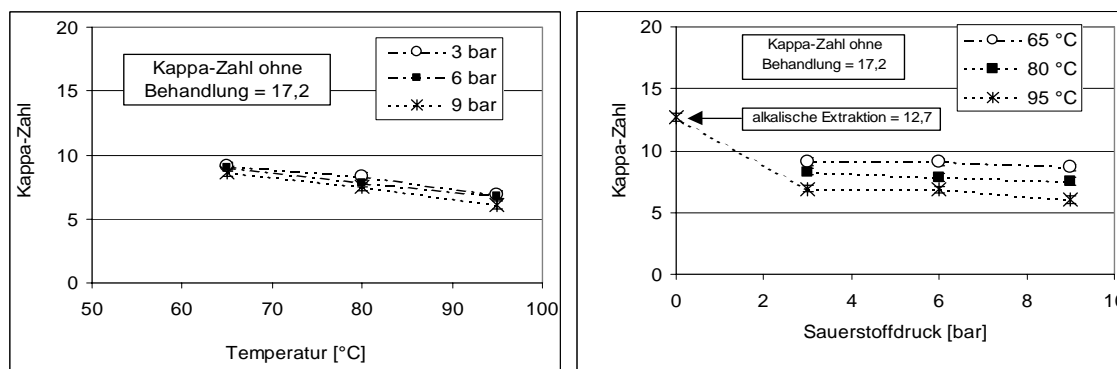


Abbildung 45: Abhängigkeit der Kappa-Zahl von Temperatur (65, 80 und 95 °C) und Sauerstoffdruck (3, 6 und 9 bar) während der alkalischen Sauerstoffstufe.

In der Abbildung ist anhand eines Vergleichs mit dem Ausgangswert zu erkennen, dass mit der alkalischen O-Stufe eine Delignifizierung zwischen 47 und 65% erreicht werden kann. Aus Vorversuchen ging allerdings hervor, dass dabei schon ein erheblicher Teil der oxidierbaren Substanzen alleine durch eine alkalische Extraktion bei RT und 1 bar Stickstoff-Druck aus den Zellstoffen entfernt werden kann. Die formale Delignifizierung lag bei diesem Versuch bereits bei 28%. Die Alkaliextraktion führt zu einer Entfernung der niedrig sulfonierten Ligninfragmente, die noch nicht wasser-, aber bereits alkalilöslich sind.

In der Abbildung erkennt man deutlich die Temperaturabhängigkeit der Delignifizierung in dieser Stufe. Gründe dafür sind in der Eigenschaft des Sauerstoffes zu suchen, der erst bei erhöhten Temperaturen in einen aktivierten Zustand überführt wird. Weiterhin ist natürlich auch die extrahierende Wirkung der alkalischen Suspension von der Temperatur abhängig. Beide Faktoren erlauben es, eine maximale Reduzierung der Kappa-Zahl auf 35% des Ausgangswertes zu erzielen. Die Sauerstoffkonzentration, welche über den Druck zu steuern ist, spielt bei der Intensität der Delignifizierung nur eine untergeordnete Rolle. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Sauerstoff bei dieser Versuchsdurchführung in jedem Fall im Verhältnis zum vorhandenen Lignin im Überschuss vorlag. Somit ist davon auszugehen, dass die im Lignin für Sauerstoff zugänglichen Gruppen zum größten Teil bei einem Druck von 3 bar aufoxidiert werden.

4.1.3 Entwicklung der Grenzviskositätszahl (GVZ)

Über die Veränderungen der Grenzviskositätszahl kann eine Aussage über die Schädigung der cellulosischen Bestandteile der Zellstoffe getroffen werden. Aus Abbildung 46 geht hervor, dass eine Schädigung der Cellulose durch die alkalische Sauerstoffbehandlung nur in geringem Maß eintritt.

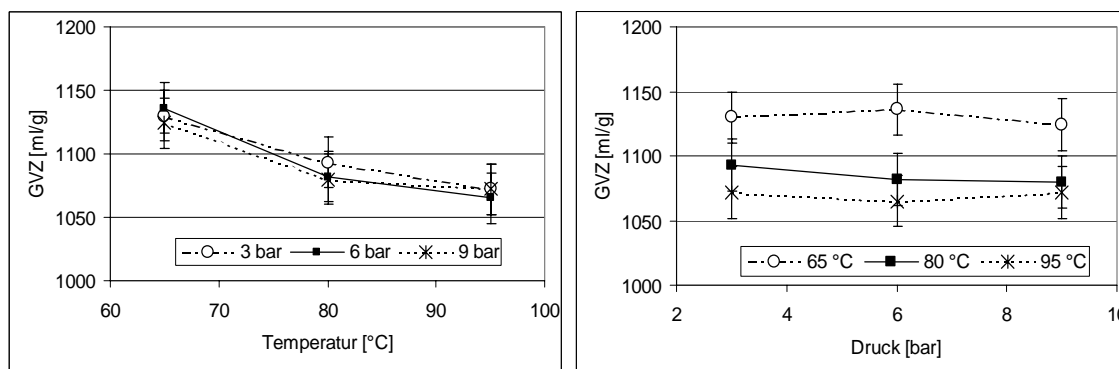


Abbildung 46: Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl von Temperatur (65, 80 und 95 °C) und Sauerstoffdruck (3, 6 und 9 bar) während der alkalischen Sauerstoffstufe (unbehandelter Zellstoff: 1100 ml/g).

Der geringe Anstieg der Viskosität bei niedrigen Reaktionstemperaturen (65°C) lässt sich durch das Lösen von niedermolekularen Bestandteilen aus den Zellstoffen erklären. Erst bei einer weiteren Erhöhung der Reaktionstemperatur kommt es zur Spaltung von Celluloseketten und zu geringfügig niedrigeren Grenzviskositätszahlen. Die Grenzviskositätszahl ist bei der O-Stufe dabei weitgehend vom Sauerstoffdruck unabhängig.

Die O-Stufe stellt damit eine effektive Möglichkeit dar, die Zellstoffe ohne wesentlichen molekularen Abbau der Cellulosen zu delignifizieren.

4.1.4 Entwicklung des Säuregruppengehalts

In Abbildung 47 ist der Gehalt an sauren Gruppen in den Zellstoffen nach der alkalischen Sauerstoffbehandlung gegen die variierten Parameter Temperatur und Sauerstoffdruck aufgetragen.

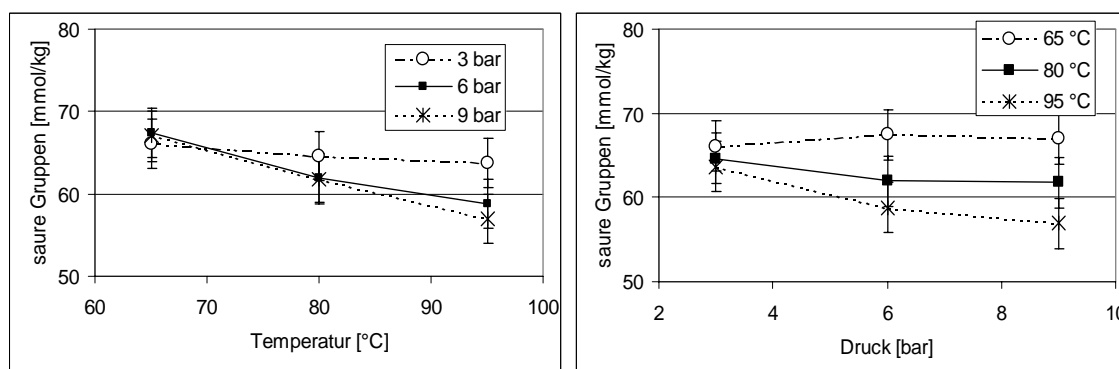


Abbildung 47: Abhängigkeit des Gehaltes an sauren Gruppen von Temperatur (65, 80 und 95 °C) und Sauerstoffdruck (3, 6 und 9 bar) während der alkalischen Sauerstoffstufe (Ausgangszellstoff: 86,2 mmol/g).

In den ungebleichten Zellstoffen treten die sauren Gruppen in Form von

Lignosulfonsäuren und Uronsäuren auf. Aus der Abbildung 47 ist zu erkennen, dass durch die Behandlung die Zahl saurer Gruppen abnimmt, was im wesentlichen darauf beruht, dass durch die Bleiche die Lignosulfonsäuren entfernt werden. Die Entfernung der sauren Gruppen wird dabei durch erhöhte Löslichkeit im alkalischen Medium begünstigt. Auffällig für die Entwicklung der anionischen Gruppen ist, dass bei 65°C mit zunehmendem Druck trotz der vorhandenen Delignifizierung keine Abnahme der anionischen Gruppen festzustellen ist. Erst bei einer Delignifizierung mittels erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur ist eine Abnahme zu registrieren. Bei höherem Druck dringt mehr Sauerstoff ins Faserinnere, wodurch der Angriff von Sauerstoff unter Generierung von Carboxylgruppen und Steigerung der Löslichkeit an dem in diesen Bereichen befindlichen Lignin verstärkt wird.

4.1.5 Entwicklung des Carbonylgruppengehalts

Der Ausgangszellstoff besitzt einen Gehalt an Carbonylgruppen von 29,7 mmol/kg Zellstoff. Aus Abbildung 48 geht hervor, dass der größte Verlust an CO-Gruppen auf die extraktive Wirkung des alkalischen Mediums zurückzuführen ist. Verdeutlicht wird dies durch das Absinken der CO-Gruppen auf Werte von 17-20 mmol/kg Zellstoff nach der Bleiche.

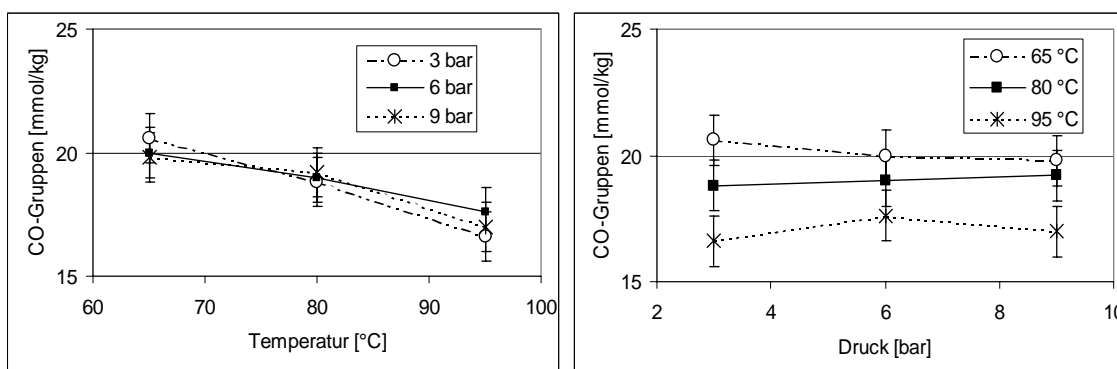


Abbildung 48: Abhängigkeit des Gehaltes an Carbonylgruppen von Temperatur (65, 80 und 95 °C) und Sauerstoffdruck (3, 6 und 9 bar) während der alkalischen Sauerstoffstufe (Ausgangswert: 29,5 mmol/kg).

Dabei ist dieser Verlust von dem Sauerstoffdruck unabhängig. Bei erhöhter Temperatur tritt eine größere Verminderung der Carbonylgruppen auf. Dieser Verlust lässt sich durch eine erhöhte Spaltung der Celluloseketten an Carbonylgruppen im alkalischen Medium erklären. Dabei wird die Anzahl der Carbonylgruppen und die Grenzviskositätszahl (s. Abbildung 46) geringfügig kleiner.

4.1.6 Entwicklung des Weißgrades

Abbildung 49 zeigt, dass der Weißgrad durch die Behandlung in der alkalischen Sauerstoffstufe nur geringfügig verbessert wird.

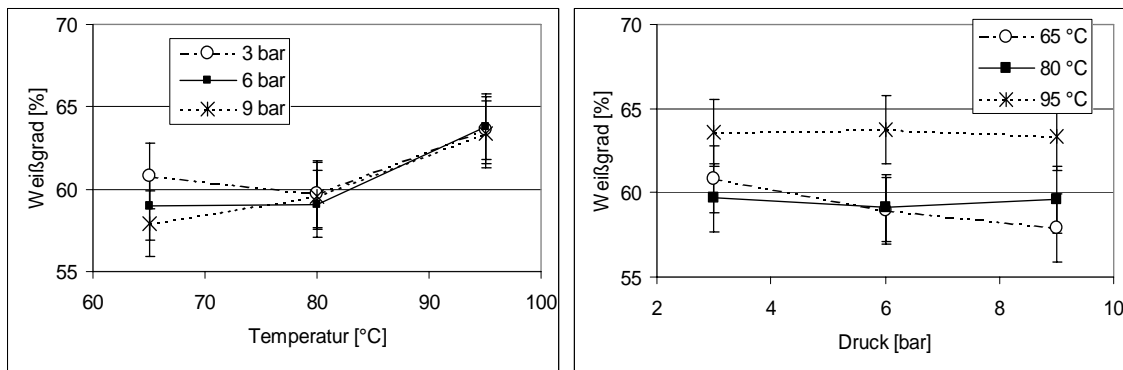


Abbildung 49: Abhängigkeit des Weißgrades von Temperatur (65, 80 und 95 °C) und Sauerstoffdruck (3, 6 und 9 bar) während der alkalischen Sauerstoffstufe (Werte sind auf einem Mahlgrad von 35SR interpoliert).

Der ungebleichte Fichtensulfitzellstoff, welcher als Ausgangsfaserstoff zur Verfügung stand, hatte einen Weißgrad von 60,7%. Wird die O-Stufe in Bereichen niedriger Temperaturen von 65 und 80°C durchgeführt, ist nahezu keine Veränderung des Weißgrades festzustellen. Erst bei einer stark erhöhten Reaktionstemperatur von 95°C ist mit zunehmender Delignifizierung auch ein geringer Anstieg des Weißgrades zu registrieren. Dabei ist dieser Verlauf weitgehend druckunabhängig. Diese Weißgradsteigerung ist möglicherweise der verstärkten Extraktionswirkung der Natronlauge zuzuschreiben.

4.1.7 Entwicklung der Reißlängen

Durch die alkalische Sauerstoffbehandlung der Zellstoffe wird die Reißlänge um 1 bis 1,5 km gegenüber dem Ausgangszellstoff reduziert. Der Verlauf der Reißlänge unter Variation der Versuchsparameter ist in Abbildung 50 wiedergegeben.

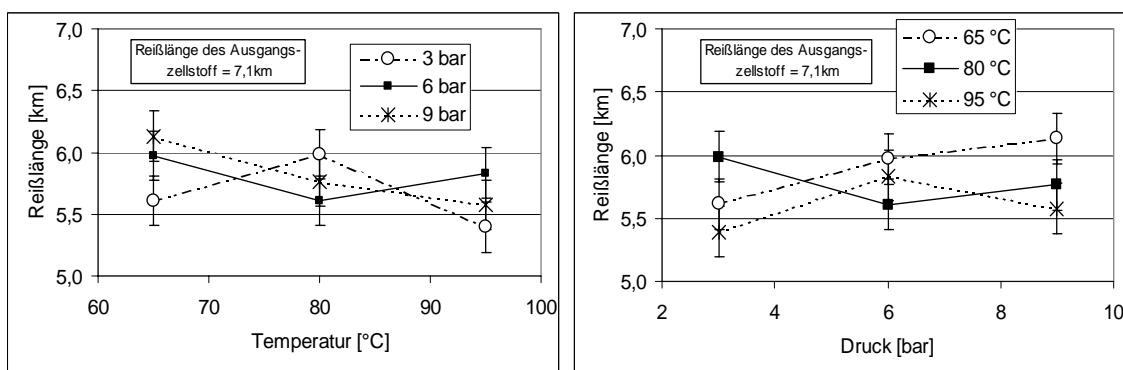


Abbildung 50: Abhängigkeit der Reißlänge von Temperatur (65, 80 und 95 °C) und Sauerstoffdruck (3, 6 und 9 bar) während der alkalischen Sauerstoffstufe (Werte sind auf einem Mahlgrad von 35SR interpoliert).

Eine Abhängigkeit dieses Abfalles der Reißlänge von der Reaktionstemperatur oder vom Sauerstoffdruck ist dabei nicht zu erkennen. Allein durch die Behandlung der

Zellstoffe mit Natronlauge reduziert sich dabei die Reißlänge um ca. 1km und stellt somit den entscheidenden Faktor für die Reißlängenentwicklung in der O-Stufe dar. In Kap. 4.1.1 wurde bereits festgestellt, dass es durch die O-Stufe zu einem Ausbeuteverlust von 3-4% kommt. Dieser Wert ist nicht allein durch den Verlust von Lignin zu begründen, sondern wird auch durch den Verlust an Polyosen in den Zellstoffen ausgelöst. Da die Polyosen aber entscheidend die Festigkeiten mitbestimmen ist der generelle Verlust an Reißlänge auch durch den Polyosenverlust zu begründen.

4.2 Ozon - Behandlung (Z-Stufe)

Die Ozonstufe (Z) wird als zweite Bleichstufe in der Bleichsequenz O-Z-P eingesetzt.

4.2.1 Ausbeute

Während der Behandlung mit Ozon werden nur geringe Mengen an Substanz aus den Zellstoffen entfernt. Aus Abbildung 51 ist zu erkennen, dass der maximale Verlust an Substanz ca. 4% beträgt.

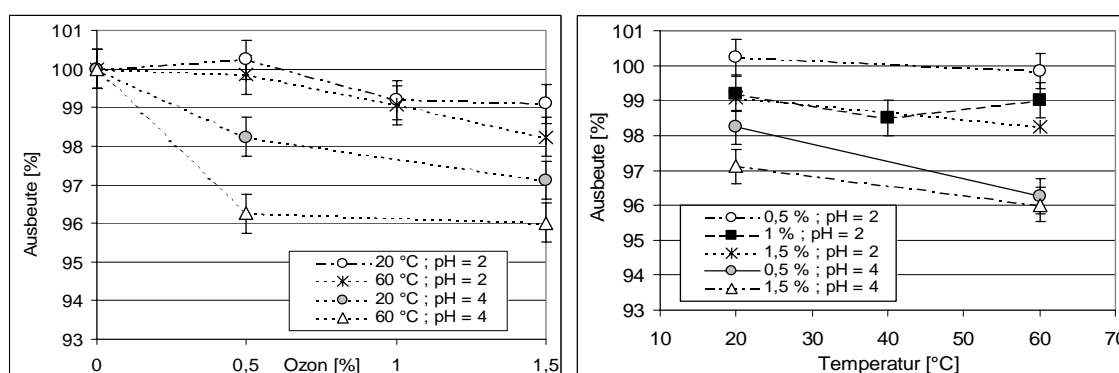


Abbildung 51: Ausbeute der Zellstoffe nach Ozonbehandlung mit variiertem Ozonzusatz (0,5, 1 und 1,5%/otro Zellstoff), Reaktionstemperatur (20, 40 und 60°C) und pH-Wert (2 und 4).

Zellstoffe, welche bei einem pH-Wert von 2 gebleicht wurden, zeigen dabei mit einem Verlust von maximal 2% deutlich bessere Werte als die bei pH = 4 gebleichten Stoffe. Eine eindeutige Abhängigkeit der Ausbeute von der zugesetzten Menge an Ozon ist nicht festzustellen.

4.2.2 Entwicklung der Kappa-Zahl

Das Ozon stellt eine Chemikalie dar, die selektiv die gleichen Gruppen im Zellstoff (Doppelbindungen in den aromatischen Systemen) oxidieren soll wie auch das Kaliumpermanganat, welches zur Bestimmung der Kappa-Zahl eingesetzt wird. Dies kann dazu führen, dass ozonisiertes, im Zellstoff verbliebenes Restlignin durch die

Kappa-Zahl-Bestimmung nicht mehr erfasst wird.

In Abbildung 52 ist die gemessene Kappa-Zahl in Abhängigkeit des Ozonzusatzes und der Temperatur dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente ein in einer Sauerstoffstufe vordelignifizierter Zellstoff mit einer Kappa-Zahl von 8,1.

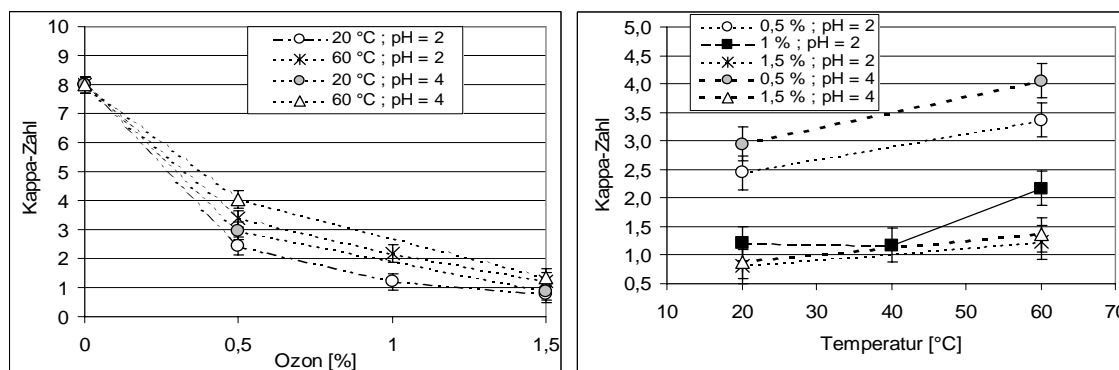


Abbildung 52: Änderung der Kappa-Zahl der Zellstoffe nach Ozonbehandlung mit variiertem Ozonzusatz (0,5, 1 und 1,5%/otro Zellstoff), Reaktionstemperatur (20, 40 und 60°C) und pH-Wert (2 und 4).

Anhand der Messwerte ist aber zu erkennen, dass das Ozon in der Lage ist, die Kappa-Zahl effektiv zu reduzieren. Die Reduzierung der Kappa-Zahl liegt dabei zwischen 53 und 91%. Im Bereich von niedrigen Ozonkonzentrationen (0,5%/otro Zellstoff) stellt man eine Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur fest. Eine geringere Wirkung des Ozons bei hohen Temperaturen lässt sich auf einen stärkeren Ozonzerfall bei hohen Temperaturen (60°C) zurückführen. Ein zusätzlicher Verbrauch an Bleichmittel kann auch durch eine Reaktion mit der Cellulose eintreten. In beiden Fällen wird weniger Lignin angegriffen und die gemessene Kappa-Zahl liegt im Vergleich zur Bleiche bei 20°C auf einem höheren Niveau. Die Verminderung des pH-Wertes macht sich mit einer stärkeren Reduzierung (um ca. 0,5) der Kappa-Zahlen bemerkbar. Der in der Literatur erwähnte Schutz gegen einen erhöhten Celluloseabbau durch einen niedrigen pH-Wert könnte dafür die Erklärung liefern. Die Zellstoffe, welche bei pH = 4 gebleicht wurden, sind durch den fehlenden „Schutz“ stärker von einer Schädigung (evtl. Oxidation zur Carbonylgruppe) betroffen. Diese teilweise oxidierte Cellulose könnte während der Bestimmung der Kappa-Zahl komplett oxidiert werden und eine Erhöhung der Kappa-Zahl bewirken. Diese Abhängigkeit der Kappa-Zahl vom pH-Wert ist aber bei den Zellstoffen, die mit hohem Ozonzusatz gebleicht wurden, nicht zu erkennen. Es könnte also sein, dass in den Cellulosen nur eine gewisse Anzahl an Angriffsstellen vorhanden sind, die bereits bei einem Einsatz von 1,5 Gew.-% Ozon/otro Zellstoff alle angegriffen wurden.

An dem Kurvenverlauf für die Ozonbleichen bei pH = 2 und 20°C erkennt man, dass bei diesen Verhältnissen die maximale Reduzierung der Kappa-Zahl auf einen Wert

von 1 bereits bei einer Zugabe von 1 Gew.-% Ozon/otro Zellstoff erreicht wird. Eine intensivere Behandlung (1,5 Gew.-% Ozon) des Bleichgutes müsste sich somit nur mehr auf die Struktur des Zellstoffes, besonders aber auf die Kettenlänge der Cellulose auswirken.

4.2.3 Entwicklung der Grenzviskositätszahl

Nach der O-Stufe weisen die Zellstoffe noch eine hohe Grenzviskositätszahl von 1060 ml/g auf. Wie in Abbildung 53 zu erkennen ist, fällt diese aber gegenüber dem Ausgangswert nach einer Ozonbehandlung rapide ab. Dabei ist ein starke Abhängigkeit von der zugesetzten Ozonmenge festzustellen.

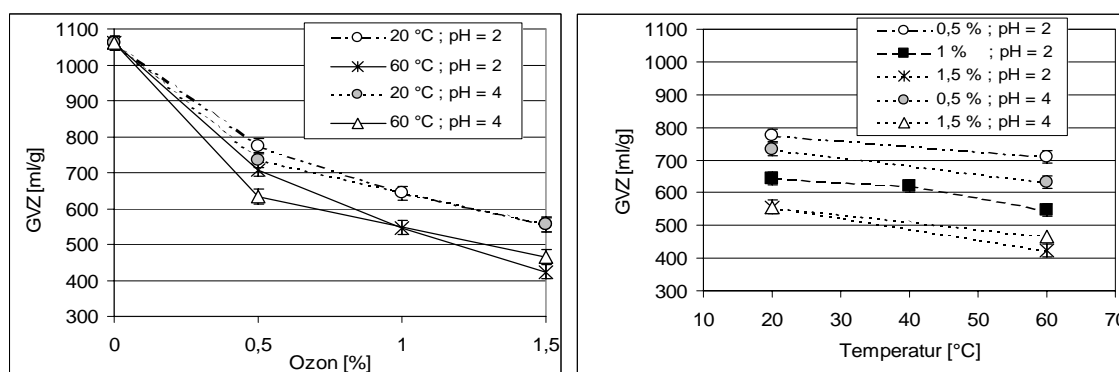


Abbildung 53: Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl der Zellstoffe nach Ozonbehandlung mit variiertem Ozonzusatz (0,5, 1 und 1,5%/otro Zellstoff), Reaktionstemperatur (20, 40 und 60°C) und pH-Wert (2 und 4).

Ein in der Literatur erwähnter „Schutz“ der Cellulosen durch möglichst geringen pH-Wert ist nur bei niedrigem Ozonzusatz (0,5 %) festzustellen. Dieser „Schutz-Effekt“ ist aber auch nur in einem geringen Maß zu erkennen. Die viskosimetrisch feststellbare Kettenlänge der Cellulose wird erheblich von der Bleichtemperatur beeinflusst. Bei erhöhter Temperatur wird das Bleichmittel Ozon zunehmend unselektiver.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse der Viskositätsmessungen muss darauf hingewiesen werden, dass die Schädigung der Cellulose unter diesen Bedingungen normalerweise noch nicht in einer Spaltung der Celluloseketten besteht, sondern dass die Schädigung „nur“ in Form der Generierung von CO-Gruppen stattfindet und die Spaltung der Ketten erst unter den stark alkalischen Bedingungen der viskosimetrischen Bestimmung stattfindet. Diese Art des Kettenbruchs kann aber auch noch in der nach der Ozonstufe folgenden P-Stufe, welche ebenfalls im alkalischen pH-Bereich durchgeführt wird, eintreten. Welchen Einfluss dieser starke Verlust in bezug auf die Weißgradstabilität und die Reißlänge hat, wird in einem späteren Kapitel behandelt.

4.2.4 Entwicklung des Säuregruppengehalts

Abbildung 54 zeigt die Abhängigkeit des Gehaltes an sauren Gruppen in den Zellstoffen nach der Ozonbehandlung.

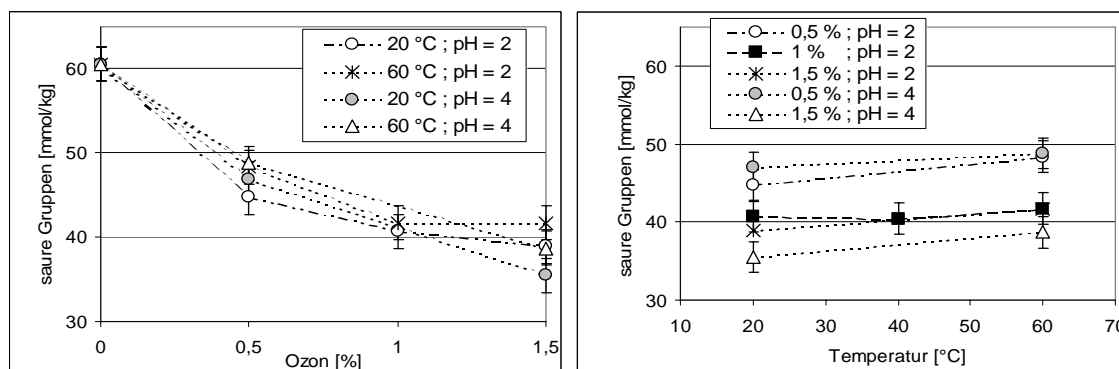


Abbildung 54: Abhängigkeit des Gehaltes an sauren Gruppen der Zellstoffe nach Ozonbehandlung mit variiertem Ozonzusatz (0,5, 1 und 1,5%/otro Zellstoff), Reaktionstemperatur (20, 40 und 60°C) und pH-Wert (2 und 4).

Die Anzahl der sauren Gruppen in den Zellstoffen setzt sich aus den Carboxylgruppen in den Uronsäuren und den Sulfonsäuregruppen in den Ligninbausteinen zusammen. Durch die Ozonbehandlung wird die Anzahl an sauren Gruppen über den gesamten Bereich der Ozonzugabe erniedrigt. Dies lässt sich durch die Entfernung von Ligninsulfonsäurefragmenten infolge der hohen Selektivität des Ozons auf die aromatischen Strukturen des Lignins erklären. Das Lignin wird während der Behandlung fragmentiert und in lösliche Strukturen überführt. Aus der Betrachtung der Kappa-Zahl (s. Kap. 4.2.2) wird deutlich, dass bis zu einem Angebot von 1% Ozon/otro Zellstoff das Ozon mit dem Lignin reagiert. Dadurch wird die Kappa-Zahl reduziert. Bei stärkerer Ozonzugabe wird die Kappa-Zahl nicht mehr wesentlich erniedrigt. Die Anzahl der sauren Gruppen wird in diesem Bereich der Ozonzugabe nicht gesteigert. Es lässt sich feststellen, dass es durch das Ozon zu keiner ins Gewicht fallenden Bildung von neuen sauren Gruppen (Carboxylgruppen an den cellulosischen Bestandteilen) kommt. Nicht ausgeschlossen kann die Bildung saurer Gruppen bei gleichzeitiger Kettenspaltung werden, die zu kleinen löslichen Kohlenhydratfragmenten führen würde.

Während der Ozonbehandlung ist keine Abhängigkeit der Anzahl der sauren Gruppen von der Reaktionstemperatur zu erkennen.

4.2.5 Entwicklung des Carbonylgruppengehalts

Im Gegensatz zu den sauren Gruppen steigen die Carbonylgruppen mit erhöhtem Ozonzusatz deutlich an (s. Abbildung 55). Dabei ist der Anstieg von der zugesetzten Ozonmenge anhängig.

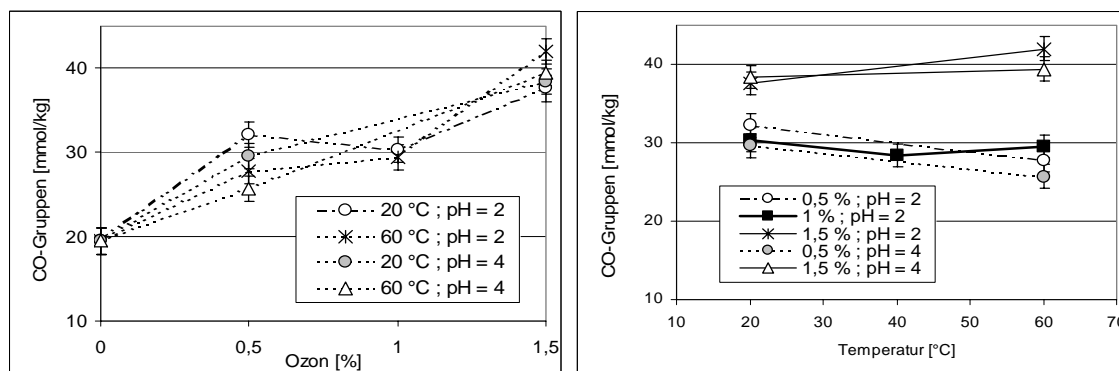


Abbildung 55: Abhängigkeit des Gehaltes an Carbonylgruppen der Zellstoffe nach Ozonbehandlung mit variiertem Ozonzusatz (0,5, 1 und 1,5 %/otro Zellstoff), Reaktionstemperatur (20, 40 und 60 °C) und pH-Wert (2 und 4).

Es zeigt sich, dass schon bei einem geringen Zusatz von 0,5% Ozon eine deutliche Zunahme der CO-Gruppen eintritt. Bei der Betrachtung der Kappa-Zahl (s. Kap. 4.2.2) wurde festgestellt, dass die maximale Reduzierung der Kappa-Zahl bei einem Zusatz von 1% Ozon erreicht wird. Durch einen höheren Ozonzusatz von 1,5% wird die Kappa-Zahl nur unwesentlich vermindert. Eine Schädigung der Cellulosen unter Generierung von Carboxylgruppen wurde ebenfalls nicht festgestellt. Die Anzahl der Carbonylgruppen steigt aber bei hohem Ozonzusatz weiter an. Es ist also davon auszugehen, dass der Angriff des Ozons auf die Cellulosen unter Bildung von CO-Gruppen erfolgt.

4.2.6 Entwicklung des Weißgrades

Durch die Ozonbehandlung werden vor allem die chromophoren Gruppen der Zellstoffe angegriffen und abgebaut (vgl. Kap. 4.2.2). Dies zeigt sich durch einen starken Anstieg des Weißgrades der Zellstoffe nach der Ozonbehandlung. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 56 der Weißgrad der Zellstoffe gegen die zugesetzte Ozonmenge und die Reaktionstemperatur aufgetragen.

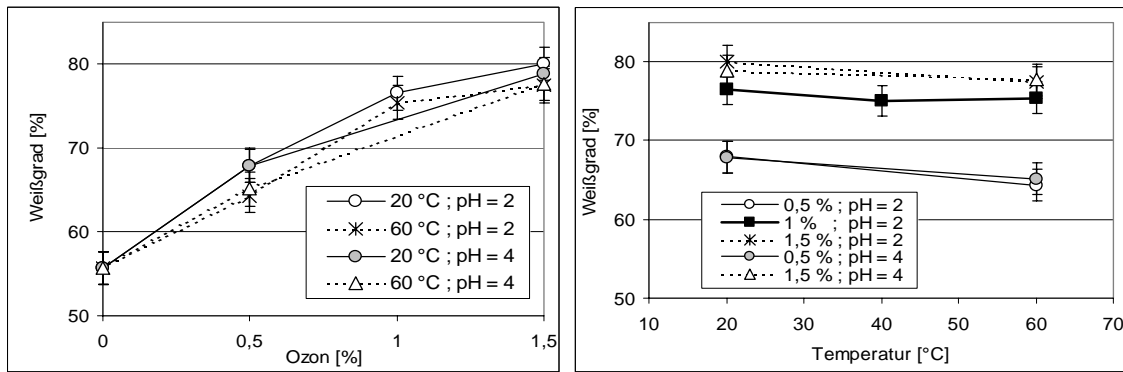


Abbildung 56: Abhängigkeit des Weißgrades der Zellstoffe nach Ozonbehandlung mit variiertem Ozonzusatz (0,5, 1 und 1,5%/otro Zellstoff), Reaktions-temperatur (20, 40 und 60°C) und pH-Wert (2 und 4) (Werte sind auf einem Mahlgrad von 35SR interpoliert).

Es ist zu erkennen, dass der Weißgrad in Abhängigkeit von der eingesetzten Ozonmenge stark ansteigt. Eine Abhängigkeit vom vor der Bleiche eingestellten pH-Wert ist dagegen nicht zu erkennen. Wird die Bleiche unter erhöhter Temperatur (60°C) durchgeführt, so erzielt man in bezug auf den Weißgrad schlechtere Ergebnisse, was durch einen verstärkten Zerfall des Ozons bei 60°C zu erklären ist.

4.2.7 Entwicklung der Reißlängen

Abbildung 57 zeigt die Abhängigkeit der Reißlänge von der zugesetzten Ozonmenge und der Reaktionstemperatur.

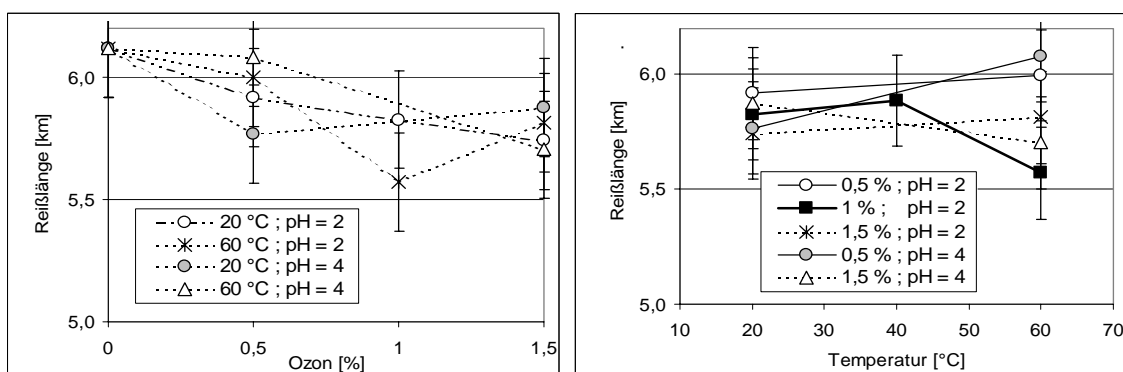


Abbildung 57: Abhängigkeit der Reißlängen der Zellstoffe nach Ozonbehandlung mit variiertem Ozonzusatz (0,5, 1 und 1,5%/otro Zellstoff), Reaktions-temperatur (20, 40 und 60°C) und pH-Wert (2 und 4) (Werte sind auf einem Mahlgrad von 35SR interpoliert).

Durch die Ozonbehandlung wird die Reißlänge um bis zu 0,5km vermindert. Im Gegensatz zur alkalischen Sauerstoffbehandlung fällt dieser Verlust aber noch verhältnismäßig moderat aus. Selbst bei einem hohen Ozonzusatz (1,5%/otro

Zellstoff), der die Grenzviskosität stark absinken lässt, zeigt sich keine deutliche Verschlechterung dieses Festigkeitswertes.

4.3 Wasserstoffperoxid - Behandlung (P-Stufe)

4.3.1 Ausbeute

Die Wasserstoffperoxidstufe (P-Stufe) stellt den letzten Schritt der Bleichsequenz mit sauerstoffhaltigen Chemikalien dar. Bei der Betrachtung der Ausbeute nach der Peroxidbehandlung (s. Abbildung 58) ist zu erkennen, dass nur noch ein geringer Substanzverlust eintritt.

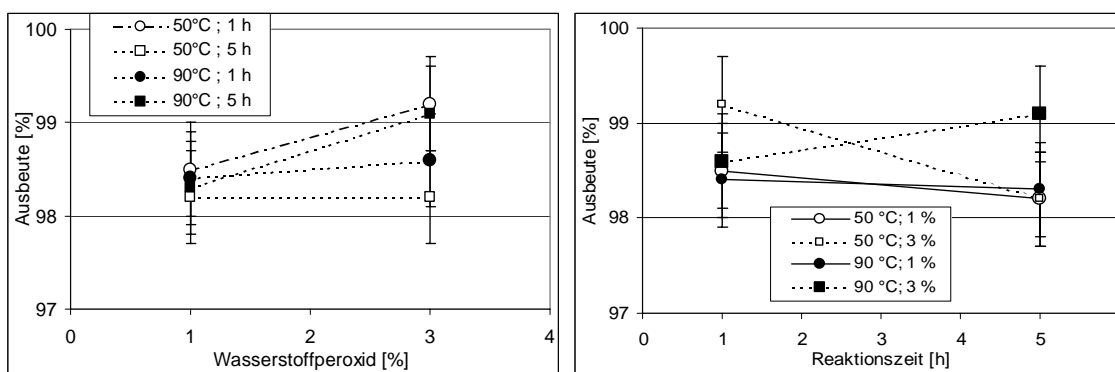


Abbildung 58: Ausbeute der P-Stufe in Abhängigkeit vom Zusatz an Wasserstoffperoxid (1 und 3%) und von der Reaktionszeit (1 und 5 h).

Der Verlust an Substanz beträgt dabei ca. 1 bis 2%. Da der Ligningehalt in den Faserstoffen nach der O- und Z-Stufe bereits sehr gering ist, kann ein Austrag an Lignin nicht mehr für diesen Verlust alleine verantwortlich gemacht werden. Der Verlust von maximal 2% lässt sich durch ein In-Lösung-gehen von niedermolekularen Bestandteilen (Polyosen und Celluloseabbauprodukten) erklären.

4.3.2 Entwicklung der Kappa-Zahl

Die Kappa-Zahl wurde durch die vorgeschaltete O- und Z-Stufe bereits auf ein niedriges Niveau gebracht. Für die P-Stufe wurde ein Zellstoff verwendet, der eine Kappa-Zahl von 1,15 aufweist. Durch die Endbleichstufe mit Wasserstoffperoxid soll weniger die Kappa-Zahl reduziert werden. Vielmehr soll in diesem Bereich der Bleiche, in dem der Zellstoff nur noch wenig Lignin enthält, eine Aufhellung des Faserstoffes erfolgen. Das bedeutet, dass chromophore Gruppen am Restlignin zerstört werden. In Abbildung 59 ist die Abhängigkeit der Kappa-Zahl von der zugesetzten Menge an Wasserstoffperoxid und der Reaktionszeit dargestellt.

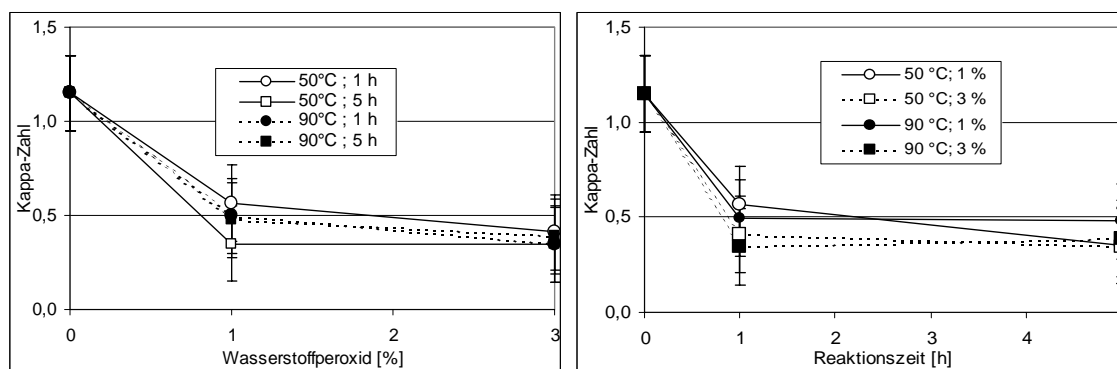


Abbildung 59: Abhängigkeit der Kappa-Zahl der Zellstoffe nach Peroxidbehandlung vom Zusatz an Wasserstoffperoxid (1 und 3%/otro Zellstoff) und der Reaktionsdauer (1 und 5h).

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass sich die Bestimmungsmethode für Kappa-Zahlen unter 1 nicht mehr in dem durch die DIN-Vorschrift genormten Bereich befindet. Trotzdem lässt sich durch die Aufnahme dieses Wertes eine Aussage über die Menge an reduzierbaren Substanzen in den Zellstoffen treffen. Auch ein Vergleich dieser Werte ist noch zulässig. Bei diesem Zustand der Zellstoffe ist einer Beurteilung der Zellstoffe anhand des erzielten Weißgrades aber sinnvoller als eine Betrachtung der Kappa-Zahl.

Es ist festzustellen, dass die Kappa-Zahl zu Beginn der Peroxidbehandlung noch einmal gesenkt wird. Bei längerer Behandlung zeigt sich aber kein weiteres Absenken der Kappa-Zahl. Für kleine Wasserstoffperoxidzusätze (1%) und niedrige Reaktionstemperaturen (50°C) ist aber noch eine leichte Abhängigkeit der Kappa-Zahl von der Reaktionsdauer zu erkennen. Um eine niedrige Kappa-Zahl zu erreichen, ist unter diesen „milden“ Bedingungen eine lange Reaktionsdauer notwendig.

Zu Beginn der Bleiche wirkt diese Behandlung also noch ligninentfernend (Abfall der Kappa-Zahl von 1,4 auf 0,4). Erst mit zunehmender Zeit zeigt sich die ligninerhaltende Eigenschaft der Bleiche (Verbleib auf Kappa-Zahl = 0,4).

Eine hohe Temperatur wirkt sich dabei nicht zwangsläufig positiv aus. Wird die Bleiche mit einem hohen Zusatz an Wasserstoffperoxid durchgeführt, liegen alle Kappa-Zahlen auf einem vergleichbaren Niveau. Es ist davon auszugehen, dass an diesem Punkt ein minimales Reduktionspotential des Zellstoffs erreicht ist. Welchen Einfluss diese Behandlung auf die optischen Eigenschaften der Zellstoffe hat, lässt sich an dieser Stelle noch nicht angeben.

Der Verlauf der Peroxidbleiche wird also durch drei Faktoren bestimmt:

- Oxidation und Herauslösen von Lignin
- Bildung von oxidierten Gruppen an Cellulose und Polyosen
- Schneller Zerfall des Wasserstoffperoxids bei höheren Temperaturen

4.3.3 Entwicklung der Grenzviskositätszahl

Für die Untersuchungen der abschließenden P-Stufe wurde ein Zellstoff eingesetzt, der nach der O-Z-Sequenz eine Grenzviskositätszahl von 645 ml/g aufwies. In Abbildung 60 sind die Grenzviskositätszahlen der endgebleichten Zellstoffe nach der O-Z-P-Sequenz gegen den Einsatz an Wasserstoffperoxid und die Behandlungsdauer aufgetragen.

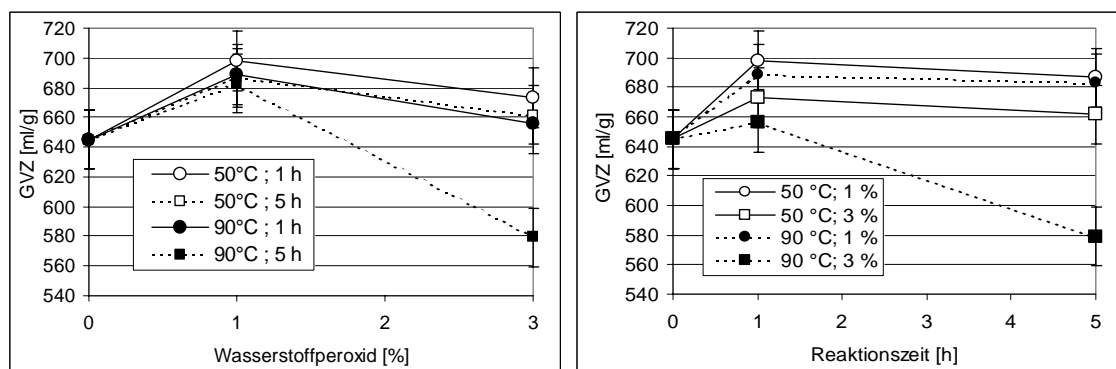


Abbildung 60: Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl der Zellstoffe nach Peroxidbehandlung vom Zusatz an Wasserstoffperoxid (1 und 3%/otro Zellstoff) und von der Reaktionsdauer (1 und 5h).

Durch die P-Stufe ist zunächst eine leichte Erhöhung der Grenzviskositätszahlen festzustellen. Dabei liegen nahezu alle Zellstoffe auf einem vergleichbaren Niveau von 660 bis 700 ml/g. Diese Verbesserung der Grenzviskositätszahlen lässt sich durch ein in Lösunggehen von niedermolekularen Bestandteilen aus den Zellstoffen erklären. Einen wesentlichen Einfluss stellt dabei der Mediumwechsel durch die alkalische Fahrweise der P-Stufe nach der vorhergehenden O-Z-Sequenz dar. Durch eine intensivere Behandlung sinken die Viskositätswerte dann geringfügig ab.

Ein drastischer Verlust an „Viskosität“ lässt sich nur bei dem Zellstoff feststellen, welcher unter den „schärfsten“ Bedingungen (3% Wasserstoffperoxid, 90°C, 5h Reaktionsdauer) in der P-Stufe gebleicht wurde.

4.3.4 Entwicklung des Säuregruppengehalts

Abbildung 61 zeigt die Abhängigkeit des Gehaltes von sauren Gruppen nach einer Endbleiche mit Wasserstoffperoxid.

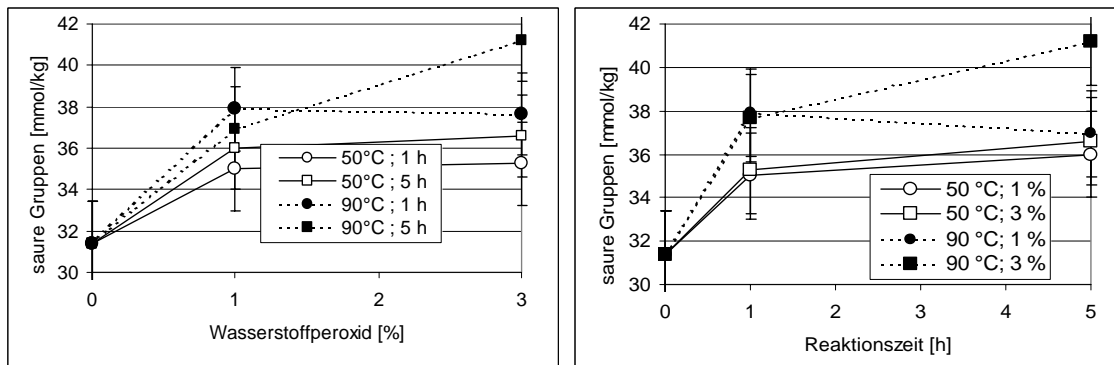


Abbildung 61: Abhängigkeit des Gehaltes an sauren Gruppen der Zellstoffe nach Peroxidbehandlung vom Zusatz an Wasserstoffperoxid (1 und 3 %/otro Zellstoff) und von der Reaktionsdauer (1 und 5 h).

Es ist zu erkennen, dass durch die Behandlung der Zellstoffe mit Peroxid ein Anstieg an sauren Gruppen eintritt. Zu Beginn der Bleiche (1 h) werden bei den Bleichversuchen, welche bei erhöhter Temperatur (90 °C) behandelt wurden, mehr Carboxylgruppen generiert. Zu diesem Zeitpunkt der Bleiche ist noch keine Abhängigkeit der Bildung von Carboxylgruppen vom Peroxidzusatz festzustellen. Erst bei verlängerter Bleiche zeigt sich ein Unterschied bei verschiedenen Bleichmittelzusätzen. Bei den bei 50 °C gebleichten Zellstoffen ist bei längerer Behandlung kein weiterer Anstieg mehr zu sehen. Für die Bleiche, welche mit einem hohen Peroxideinsatz und hoher Temperatur durchgeführt wurde, zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg mit der Reaktionszeit. Bei dem Versuch mit niedrigem Peroxidzusatz und hoher Temperatur ist nach 5 h Behandlung kein Restperoxid mehr vorhanden. In diesem Fall der Bleiche werden keine neuen anionischen Gruppen mehr gebildet und es kommt wahrscheinlich nur noch zum Austrag von niedermolekularen Molekülfragmenten, die COOH-Gruppen enthalten. Dadurch sinkt der Gehalt an COOH-Gruppen bei diesen Reaktionsbedingungen mit zunehmender Reaktionszeit wieder ab.

4.3.5 Entwicklung des Carbonylgruppengehalts

In Abbildung 62 ist die Abhängigkeit des Gehaltes an Carbonylgruppen von der bei der P-Stufe zugesetzten Wasserstoffperoxidmenge und der Reaktionszeit dargestellt.

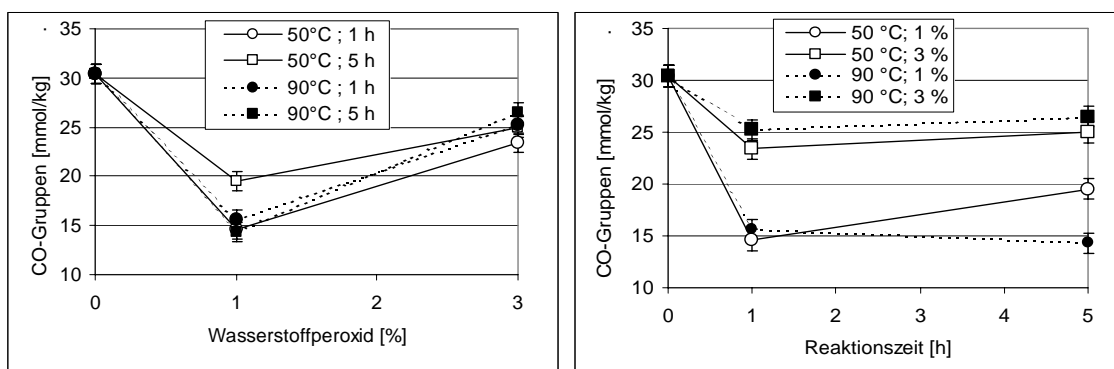


Abbildung 62: Abhängigkeit des Gehaltes an Carbonylgruppen der Zellstoffe nach Peroxidbehandlung vom Zusatz an Wasserstoffperoxid (1 und 3%/otro Zellstoff) und von der Reaktionsdauer (1 und 5h).

Der Ausgangszellstoff für die P-Stufe hatte nach der O-Z-Sequenz einen Carbonylgruppengehalt von 31 mmol/kg Zellstoff. In der Gesamtbetrachtung fällt auf, dass es durch die P-Stufe zu einer Verminderung der CO-Gruppen in den Zellstoffen kommt. Für Zellstoffe, welche mit einem Bleichmittelzusatz von 1% gebleicht wurden, fallen die Werte kontinuierlich ab. Bei intensiverer Bleiche mit mehr Wasserstoffperoxid (3%) steigen die CO-Gruppen aber wieder an. Dies lässt den Schluss zu, dass in der P-Stufe labile CO-Gruppen vernichtet werden und gleichzeitig stabile CO-Gruppen an der Cellulose gebildet werden. Vermutlich verläuft die Entfernung der CO-Gruppen an den chromophoren Gruppen im Restlignin aber schneller als die Bildung von CO-Gruppen in den Zellstoffen. Somit kommt es nach dem anfänglichem Abfall der Anzahl an CO-Gruppen bei der Behandlung mit geringen Mengen an Peroxid bei einer intensiveren Behandlung mit 3% Peroxid zu einem erneuten Anstieg der Gruppen. Es besteht auch die Möglichkeit, dass der Abfall der CO-Gruppen bei Bleichen mit 1% H_2O_2 auf den Mediumwechsel (pH=2 in der Z-Stufe; pH=10 in der P-Stufe) und eine somit erhöhte Umwandlung der Carbonylgruppen zurückzuführen ist.

4.3.6 Entwicklung des Weißgrades

In Abbildung 63 ist die Abhängigkeit des Weißgrades gegen den Zusatz an Wasserstoffperoxid und die Reaktionszeit für Zellstoffe nach der P-Stufe aufgetragen.

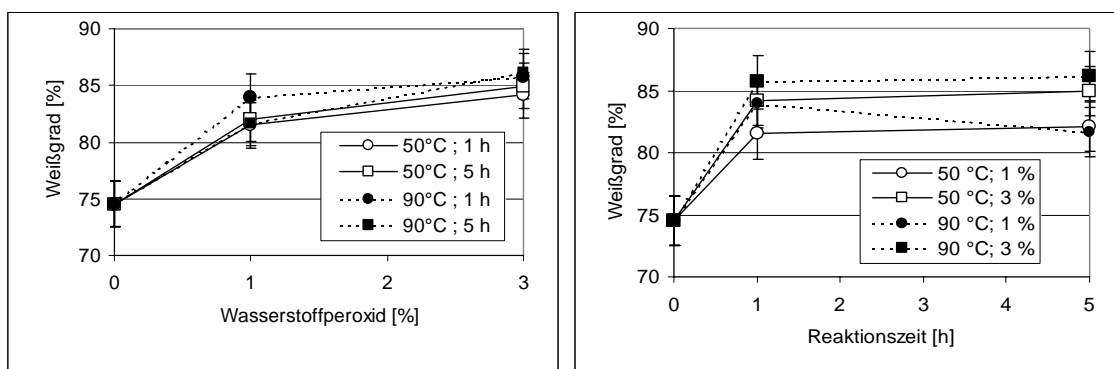


Abbildung 63: Abhängigkeit des Weißgrades der Zellstoffe nach Peroxidbehandlung vom Zusatz an Wasserstoffperoxid (1 und 3%/otro Zellstoff) und von der Reaktionsdauer (1 und 5h) (Werte sind auf einem Mahlgrad von 35SR interpoliert).

Der Ausgangsweißgrad nach der O-Z-Sequenz beträgt 74,5% und lässt sich durch die P-Stufe effektiv erhöhen. Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit des Weißgrades von der zugesetzten Menge an Wasserstoffperoxid. Der deutlichste Anstieg des Weißgrades mit einem erhöhten Zusatz an Bleichmittel ist bei Zellstoffen zu erkennen, welche bei 3% Wasserstoffperoxid und 90°C gebleicht wurden. Beim Verlauf der Bleiche mit 1% Wasserstoffperoxid und 5 h Reaktionsdauer ist darauf aufmerksam zu machen, dass unter diesen Bedingungen das gesamte eingesetzte Bleichmittel verbraucht wird und eine verstärkte Alkalivergilbung eintritt. Diese beeinflusst den Weißgrad negativ. Für die restlichen Versuchsreihen ist zu erkennen, dass bei den durch die O-Z-Sequenz vorgebleichten Zellstoffen eine verlängerte Reaktionszeit keine nennenswerte Weißgraderhöhung mehr bringt.

4.3.7 Entwicklung der Reißlängen

Abbildung 64 zeigt die Entwicklung der Reißlänge nach einer Behandlung der Zellstoffe mit Wasserstoffperoxid unter Variation des Bleichmittelzusatzes und der Reaktionszeit. Die Ausgangsreißlänge beträgt für den nach einer O-Z-Sequenz gebleichten Zellstoff 5,4km.

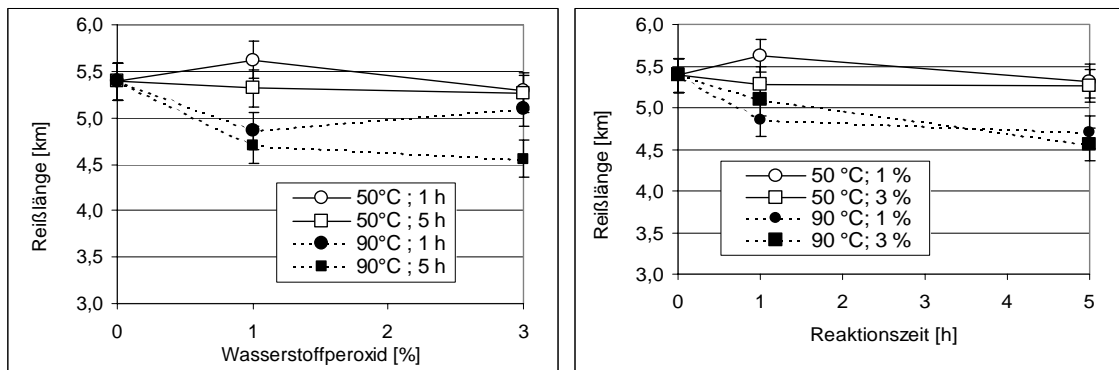


Abbildung 64: Abhängigkeit der Reißlänge von Zellstoffe nach der Peroxidbehandlung, welche unter Variation des Zusatzes an Wasserstoffperoxid (1 und 3%/otro Zellstoff), der Reaktionsdauer (1 und 5h) und der Temperatur (50 und 90°C) gebleicht wurden (Werte sind auf einem Mahlgrad von 35SR interpoliert).

Es ist zu erkennen, dass eine Behandlung des Zellstoffs bei einer Temperatur von 50°C nur eine geringe Änderung der Reißlänge nach sich zieht. Werden die Zellstoffe aber bei einer Temperatur von 90°C behandelt, so verlieren sie im Durchschnitt ca. 0,7km an Reißlänge. Ein erhöhter Peroxideinsatz (3%) zeigt dabei keinen negativen Einfluss auf die Festigkeit der Zellstoffblätter. Bei der Betrachtung der Reißlänge in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ist festzustellen, dass die Zellstoffe, welche unter intensiven Bedingungen gebleicht wurden, im Verlauf der Bleiche den größten Verlust an Festigkeit ausweisen. Zur Verminderung von größeren Festigkeitsverlusten muss bei dieser Bleichstufe also eine genau Kontrolle der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur erfolgen.

4.4 Chlor/Alkali - Behandlung (C-E-Stufe)

Elementares Chlor hat sich seit den Anfängen der Zellstoffbleiche als effektives ligninentfernendes Bleichmittel bewährt. Dabei zeichnet sich Chlor durch seine hohe Affinität gegenüber Lignin als äußerst selektiv aus. Die Kohlenhydrate werden selbst bei einer Überdosierung des Bleichmittels nur geringfügig angegriffen.

4.4.1 Ausbeute

In Abbildung 65 ist zu sehen, wie viel des eingesetzten Fasermaterials nach der C/E-Behandlung erhalten bleibt.

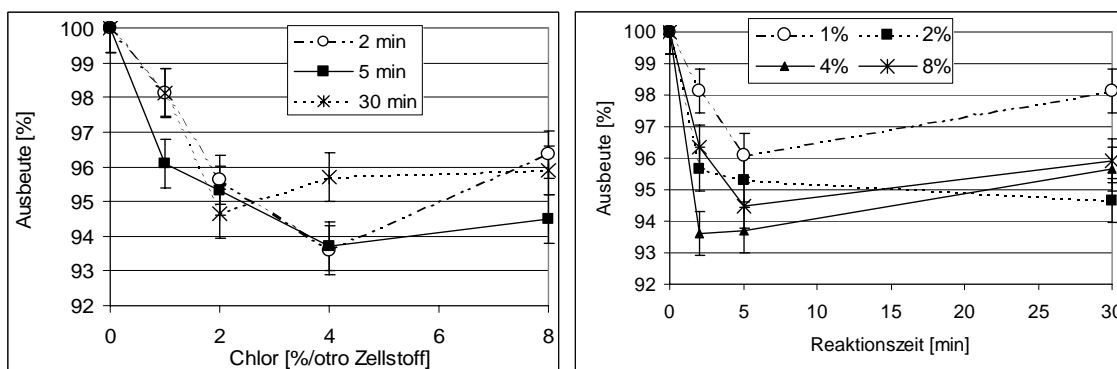


Abbildung 65: Ausbeute der Chlor/Alkali-Behandlung in Abhängigkeit von Chlorierungsdauer (2, 5 und 30 min) und Chloreinsatz (1, 2, 4 und 8%).

Durch die C/E-Bleichstufe gehen einige Prozent des Zellstoffmaterials in Lösung. Neben alkalilöslichen Polyosen wird vor allem das sich bildende Chlorlignin gelöst. Nach Erreichen der "Sättigungschlorierung" nach ca. 5 min bei 4% Chloreinsatz entstehen keine nennenswerten löslichen Anteile mehr. Durch die stärker hydrophobe Natur des im Fasergefüge verbleibenden restlichen Chlorlignins sinkt die Zugänglichkeit der Fasern etwas, wodurch weniger Material herausgelöst werden kann.

4.4.2 Entwicklung der Kappa-Zahl

Abbildung 66 zeigt, dass die Kappa-Zahl, die in erster Linie ein Maß für den Ligningehalt darstellt, praktisch nicht von der Chlorierungsdauer, aber deutlich von der Menge an eingesetztem Chlor abhängt. Der anfängliche Abfall gegenüber dem Ausgangswert wird allein durch die Alkalibehandlung verursacht.

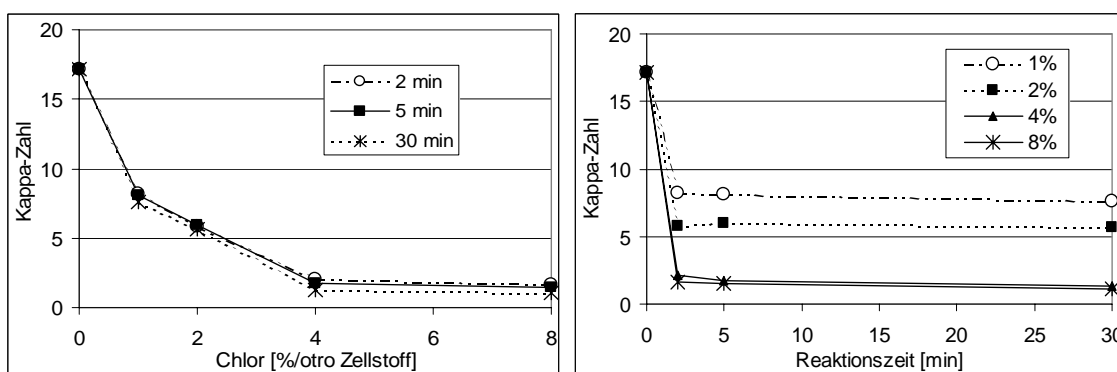


Abbildung 66: Abhängigkeit der Kappa-Zahl von Chlorierungsdauer (2, 5 und 30 min) und Chloreinsatz (1, 2, 4 und 8%).

Die Chlorierung verläuft bei Raumtemperatur sehr schnell bis zum Verbrauch des angebotenen Chlors, eine weitere Verlängerung der Reaktionsdauer verbessert das Ergebnis nicht mehr. Der limitierende Faktor der Reaktion ist die Menge an Chlor bis zu einer Einsatzmenge von 4%. Ein darüber hinausgehender Überschuss an Chlor

führt zu keiner weiteren Reaktion. Dies entspricht der bekannten Tatsache, dass ligninhaltiger Zellstoff einen bestimmten Chlorbedarf aufweist, der analytisch durch die Roe-Zahl erfasst wird. 4 % Chlor entsprechen 0,56 mmol/kg otro Zellstoff.

4.4.3 Entwicklung der Grenzviskositätszahl

Abbildung 67 lässt erkennen, dass sich durch die Chlor-Alkali-Behandlung die Grenzviskositätszahl praktisch kaum ändert. Dies beruht zum einen darauf, dass elementares Chlor Polysaccharide kaum abbaut, zum anderen darauf, dass niedermolekulare und stark oxidierte Bruchstücke durch die Alkalibehandlung entfernt werden (siehe initiale Ausbeuteverluste Abbildung 65).

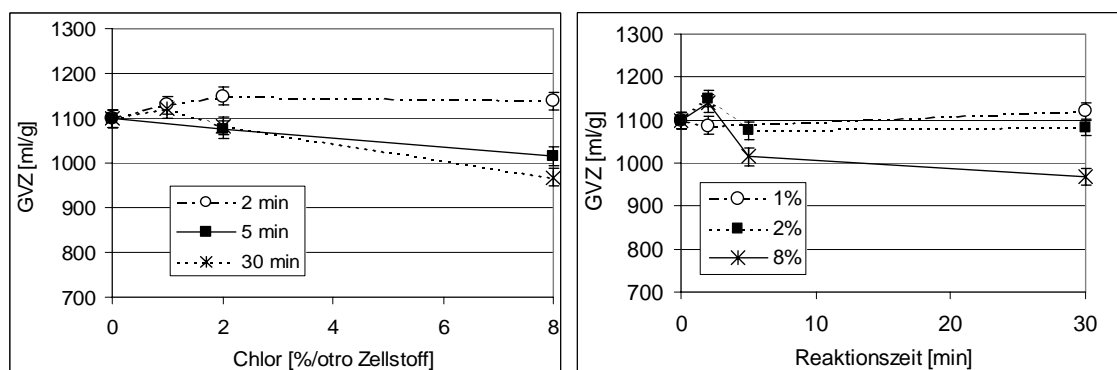


Abbildung 67: Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl von Chlorierungsdauer (2, 5 und 30 min) und Chloreinsatz (1, 2, 4 und 8%).

4.4.4 Entwicklung des Säuregruppengehalts

Im nicht gebleichten Zellstoff kommen vorwiegend zwei Arten von sauren Gruppen vor: die Sulfonsäuregruppen der Lignosulfonsäure und Carboxylgruppen der Uronsäuren. Da säuregruppenhaltige Poly- und Oligomere besser löslich sind, sinkt deren Gehalt im Zellstoff durch die Alkaliextraktion. Abbildung 68 zeigt, dass der Säuregruppengehalt mit Ausnahme des initialen Verlustes, der auf die Wirkung der Alkaliextraktion des nicht chlorierten Materials zurückzuführen ist, praktisch nicht von der Reaktionszeit abhängt. Hingegen spielt die Einsatzmenge an Chlor eine erhebliche Rolle.

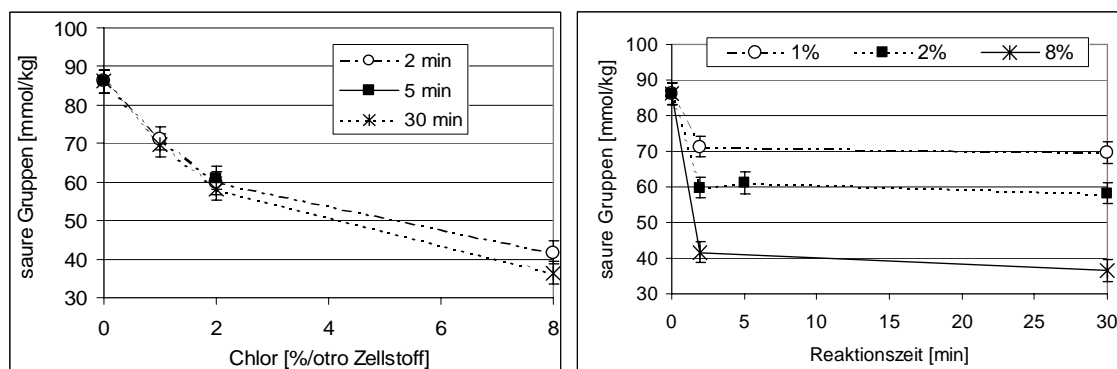


Abbildung 68: Abhängigkeit des Gehalts an sauren Gruppen von Chlorierungsdauer (2, 5 und 30 min) und Chloreinsatz (1, 2, 4 und 8%).

Der Verlust an Säuregruppen verhält sich analog zur Reduzierung der Kappa-Zahl und somit zum Verlust an Lignin aus den Zellstoffen. Auch dies belegt die hohe Selektivität des Chlors. Es wird fast ausschließlich das Lignin angegriffen. Bei fortschreitender Reaktion bleibt der Gehalt an Säuregruppen konstant. Hierbei dürfte es sich hauptsächlich um die Urnsäuregruppen der nicht löslichen Kohlenhydrate handeln. Diese werden vom Chlor nicht oxidativ angegriffen und gespalten.

4.4.5 Entwicklung des Carbonylgruppengehalts

In Abbildung 69 ist zu sehen, dass im Gegensatz zu den Säurefunktionen (vergl. Abbildung 68) die Carbonylgruppen im Zellstoff durch die Chlor-Behandlung zunehmen. Die durch die oxidierende Wirkung des Chlors gebildeten Carbonylgruppen sind in der Extraktionsstufe stabil gegen Hydrolyse. Ihre Entstehung führt zu keinem Ausbeuteverlust und zu keiner Viskositätsverminderung. Ein ungünstiger Einfluss auf die optischen Eigenschaften kann durch den erhöhten Anteil an CO-Gruppen jedoch eintreten.

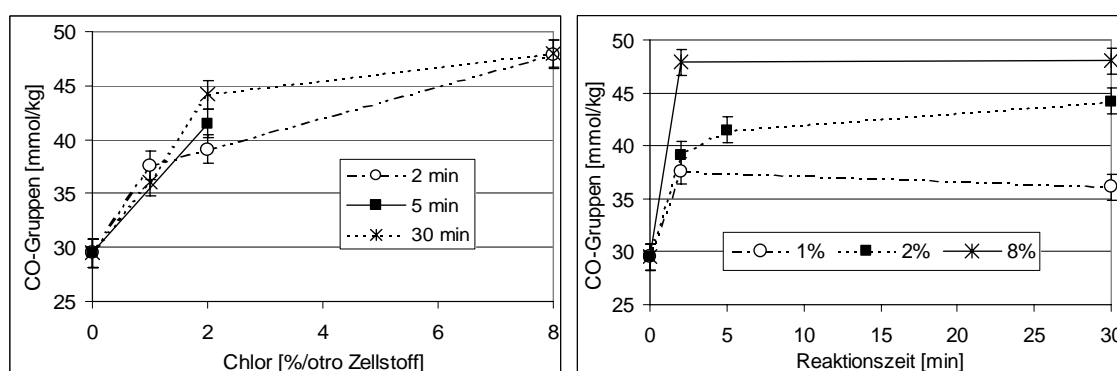


Abbildung 69: Abhängigkeit des Carbonylgruppengehalts von Chlorierungsdauer (2, 5 und 30 min) und Chloreinsatz (1, 2, 4 und 8%).

4.4.6 Entwicklung des Weißgrades

Die Abbildung 70 ist die Abhängigkeit des Weißgrades von der zugesetzten Chlormenge und der Reaktionszeit während der Chlorierung wiedergegeben.

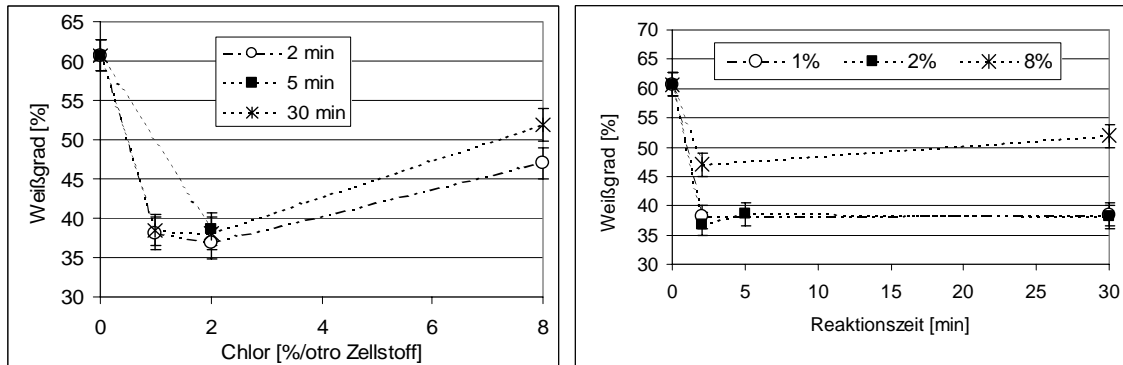


Abbildung 70: Abhängigkeit des Weißgrades von Chlorierungsdauer (2, 5 und 30 min) und Chloreinsatz (1, 2, und 8%) (Werte sind auf einem Mahlgrad von 35SR interpoliert).

Durch die Behandlung mit elementarem Chlor wird der Weißgrad der Zellstoffe negativ beeinflusst. Durch die Bildung von stark gefärbtem Chlorlignin verschlechtert sich der Weißgrad bei einem Zusatz von geringen Mengen (1 und 2% Chlor/otro Zellstoff) erheblich. Eine „Erholung“ ist erst bei einer höheren Dosierung des Chlors festzustellen. Dort wird das Lignin stärker fragmentiert und lässt sich durch die alkalische Extraktion besser aus den Faserstoffen herauslösen.

4.4.7 Entwicklung der Reißlängen

In Abbildung 71 ist die Abhängigkeit der Reißlänge von der Chlorierungsdauer und dem Zusatz an Chlor gezeigt.

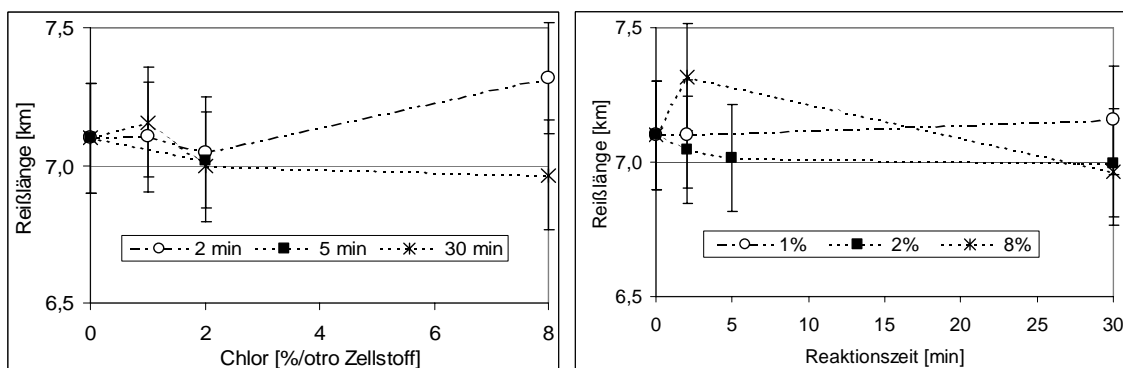


Abbildung 71: Abhängigkeit der Reißlänge von Chlorierungsdauer (2, 5 und 30 min) und Chloreinsatz (1, 2, und 8%) (Werte sind auf einem Mahlgrad von 35SR interpoliert).

Es ist ersichtlich, dass die Chlorierung des Faserstoffes unter Erhalt der Festigkeit stattfindet. Selbst bei einem großen Überschuss an Chlor zeigt sich keine Verschlechterung der Reißlänge. Dies verdeutlicht erneut die hohe Selektivität des Chlor zum Lignin. Der große Vorteil des Chlor besteht in dem Entfernen des größten Anteils an Lignin, ohne die Fasern zu schädigen.

4.5 Hypochloritbehandlung (H-Stufe)

4.5.1 Ausbeute

Die H-Stufe stellt die letzte Stufe in der Bleichsequenz mit chlorhaltigen Chemikalien dar. Der Ligningehalt ist nach der Vorbehandlung mit elementarem Chlor und der anschließenden Alkaliextraktion bereits stark gesenkt worden. In Abbildung 72 ist die Ausbeute gegen die Bleichmittelmenge und die Reaktionszeit der Bleiche aufgetragen.

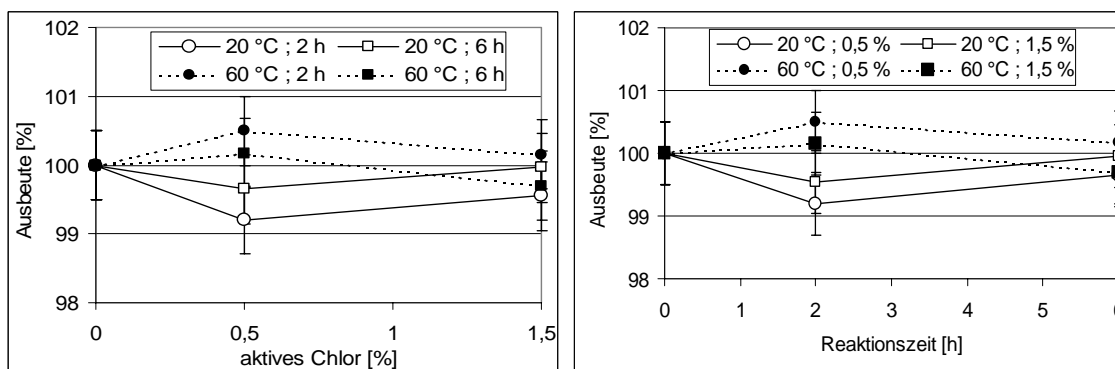


Abbildung 72: Ausbeute der Zellstoffe nach einer Endbleichstufe mit Hypochlorit unter Variation des Zusatzes an aktivem Chlor (0,5 und 1,5%/otro Zellstoff), der Reaktionszeit (1 und 5h) und der Reaktionstemperatur (20 und 60°C).

Die Behandlung des Zellstoffs mit Hypochlorit vollzieht sich unter großer Schonung des Fasermaterials. Selbst bei einer extrem starken Belastung des Zellstoffes mit 1,5% aktivem Chlor und 60°C über einer Reaktionsdauer von 6h liegt der Substanzverlust unter 1%.

4.5.2 Entwicklung der Kappa-Zahl

Durch die C/E-Stufe, welche vor der H-Stufe durchgeführt wurde, konnte die Kappa-Zahl bereits auf einen niedrigen Wert von 2,6 vermindert werden. Welchen Einfluss die anschließende H-Stufe auf die Kappa-Zahl hat, ist in Abbildung 73 dargestellt.

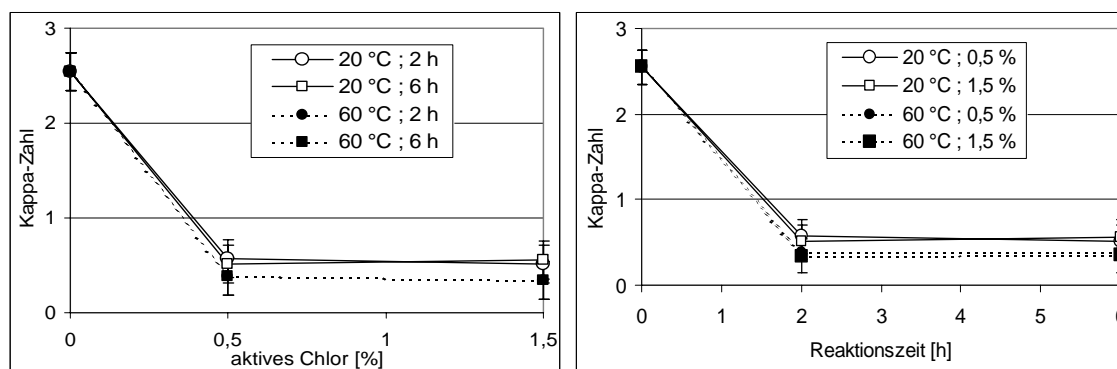


Abbildung 73: Abhängigkeit der Kappa-Zahl nach der Behandlung mit Hypochlorit unter Variation des Zusatzes an aktivem Chlor (0,5 und 1,5%), der Reaktionszeit (2 und 6h) und der Reaktionstemperatur (20 und 60°C).

Durch die Bleiche wird die Kappa-Zahl erneut effektiv gesenkt. Die Kappa-Zahlen für die bei 60°C gebleichten Zellstoffe liegen dabei geringfügig niedriger als die Werte für die Zellstoffe, welche bei 20°C behandelt wurden. Eine Verlängerung der Bleiche erscheint in bezug auf die Kappa-Zahl als nicht sinnvoll. Ob und welchen Einfluss die Bleichparameter aber auf die weiteren Zellstoffeigenschaften haben, lässt sich an dieser Stelle noch nicht beurteilen.

Wie bei der sauerstoffhaltigen Bleichsequenz liegen die niedrigsten Kappa-Zahl-Werte auch hier zwischen 0,3 und 0,4. In bezug auf die Kappa-Zahl scheint dies also den absoluten Tiefpunkt darzustellen. Über die Herkunft dieses Restreduktionspotentials der Zellstoffe lässt sich nichts Gesichertes aussagen. Wie bei der Betrachtung der O-Z-P-Sequenz schon bemerkt, muss dieser Minimalwert aber in der Natur der Cellulose liegen. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um die reduzierenden Endgruppen und durch oxidative Ringspaltung entstandene Aldehydgruppen.

4.5.3 Entwicklung der Grenzviskositätszahl

In Abbildung 74 sind die Grenzviskositätszahlen der nach einer C-E-H-Sequenz gebleichten Zellstoffe gegen den Zusatz an aktivem Chlor und der Behandlungsdauer aufgetragen.

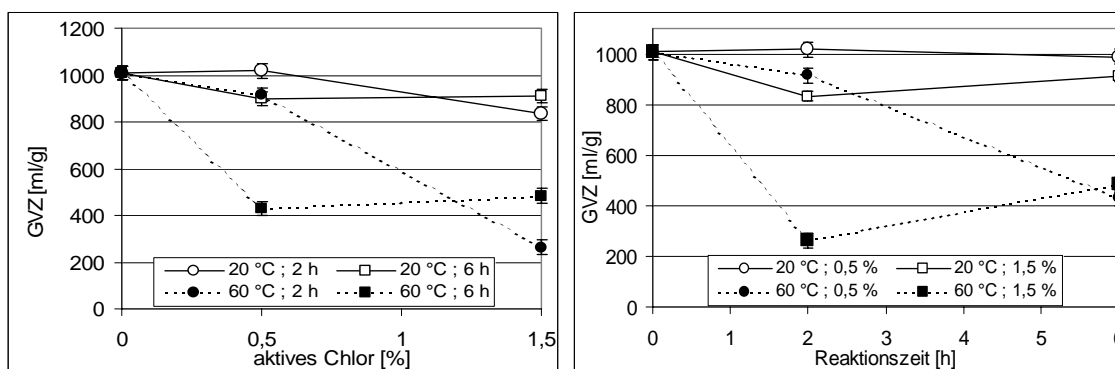


Abbildung 74: Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl nach der Behandlung mit Hypochlorit unter Variation des Zusatzes an aktivem Chlor (0,5 und 1,5%), der Reaktionszeit (2 und 6h) und der Reaktionstemperatur (20 und 60°C).

Für die bei niedrigen Temperaturen (20°C) gebleichten Zellstoffe ist nur eine geringe Abhängigkeit der Grenzviskositätszahl vom Bleichmittelzusatz und der Reaktionsdauer zu erkennen. Im Durchschnitt vermindert sich die Grenzviskositätszahl durch die H-Stufe bei 20°C um ca. 100ml/g.

Bei den Bleichen, welche bei 60°C durchgeführt wurden, zeigt sich ein deutlicher Einbruch in den Viskositäten. Im Extremfall (1,5% aktives Chlor und 60°C) fällt die Grenzviskositätszahl auf ein Drittel des Ausgangswertes ab. Diese Abnahme lässt sich auf eine massive Schädigung der Cellulose zurückführen. Diese geschädigten Cellulosen könnten auch eine deutliche Verschlechterung der Weißgradstabilität nach sich ziehen.

Es zeigt sich deutlich die Notwendigkeit einer genauen Kontrolle der Bleichparameter in dieser Stufe. Im Vergleich dazu ist die P-Stufe (letzte Stufe in der O-Z-P-Sequenz) bei der sauerstoffhaltigen Bleichsequenz weitaus unempfindlicher gegen eine eventuelle „falsche“ Fahrweise im Bleichprozess.

4.5.4 Entwicklung des Säuregruppengehalts

In Abbildung 75 ist die Abhängigkeit des Gehaltes an sauren Gruppen gegen den Zusatz an Bleichmittel und die Reaktionszeit aufgetragen.

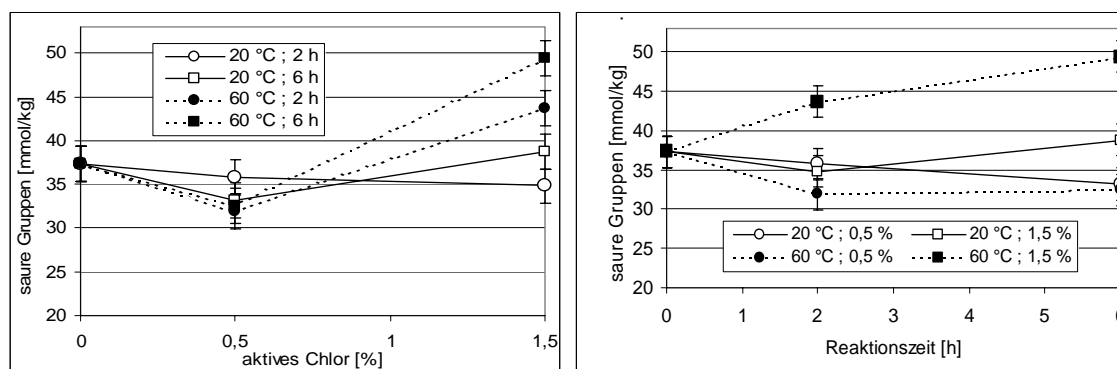


Abbildung 75: Abhängigkeit des Gehaltes an sauren Gruppen nach der Behandlung mit Hypochlorit unter Variation des Zusatzes an aktivem Chlor (0,5 und 1,5%), der Reaktionszeit (2 und 6h) und der Reaktionstemperatur (20 und 60°C).

Weil das Bleichmittel Hypochlorit keine große Selektivität besitzt, muss man bei der H-Stufe auf die korrekte Einhaltung der Bleichparameter achten. Diese wurde bereits bei der Betrachtung der Grenzviskositätszahlen deutlich (s. Kap. 4.5.3). Aus dem theoretischen Teil geht hervor, dass eine Schädigung des Faserstoffes im allgemeinen durch eine Oxidation einer Hydroxylgruppe an der Cellulose bis zu einer Carboxylgruppe stattfindet. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass durch die Behandlung der Zellstoffe mit einem niedrigen Zusatz an Bleichmittel zunächst ein Absenken der anionischen Gruppen erzielt wird. Bei den Zellstoffen, welche aber mit ein Zusatz von 1,5 % aktivem Chlor gebleicht wurden, zeigt sich gerade bei längerer Behandlung ein deutlicher Anstieg der anionischen Gruppen. Dabei handelt es sich auch um die Zellstoffe, welche eine niedrige Grenzviskositätszahl aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass die Schädigung der Cellulosen unter Bildung von neuen Carboxylgruppen verlaufen könnte.

4.5.5 Entwicklung des Carbonylgruppengehalts

Der Einfluss der Bleiche mit Hypochlorit auf den Carbonylgruppengehalt wird durch Auftragung des Gehaltes an CO-Gruppen gegen den Bleichmittelzusatz und die Reaktionszeit in Abbildung 76 verdeutlicht.

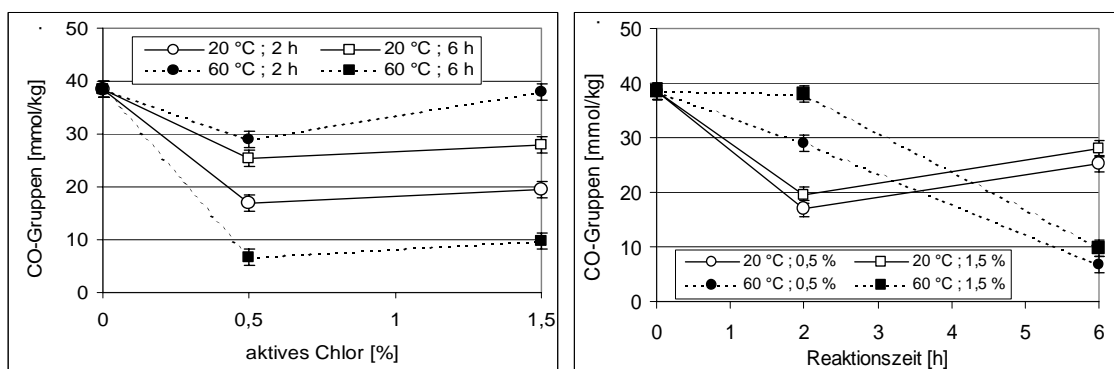


Abbildung 76: Abhängigkeit des Gehaltes an CO-Gruppen nach der Behandlung mit Hypochlorit unter Variation des Zusatzes an aktivem Chlor (0,5 und 1,5%), der Reaktionszeit (2 und 6h) und der Reaktionstemperatur (20 und 60°C).

Im allgemeinen lässt sich feststellen, dass durch die Bleiche mit Hypochlorit eine Reduzierung der CO-Gruppen erreicht wird. Wird die Bleiche mit niedrigem Zusatz an Bleichmittel (0,5%) durchgeführt, so vermindert sich die Anzahl der CO-Gruppen unterschiedlich stark. Der größte Verlust lässt sich dabei durch lange Reaktionszeiten erzielen. Wird die Bleiche mit einer größeren Bleichmittelmenge durchgeführt, so bleibt die Anzahl der Carbonylgruppen dabei annähernd unbeeinflusst. Beim zeitlichen Verlauf der Entwicklung der CO-Gruppen spielt die Temperatur eine entscheidende Rolle. Wird die Hypochloritbleiche bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, so zeigt sich, dass die niedrigste Anzahl an CO-Gruppen in den Zellstoffen bereits nach einer Reaktionszeit von 2 h erreicht wird. Mit zunehmender Behandlungsdauer steigen die Fremdgruppen dann aber erneut an. Im Gegensatz dazu fällt der Gehalt an CO-Gruppen bei Bleichversuchen, welche bei 60°C durchgeführt wurden, bei einer Reaktionszeit von 6h deutlich ab. Dieser Verlust im Verlauf der Bleiche lässt sich durch die stärkere extraktive Wirkung bei erhöhter Temperatur erklären.

4.5.6 Entwicklung des Weißgrades

Durch die Behandlung der Zellstoffe mit elementarem Chlor und anschließender alkalischer Extraktion wird der Weißgrad der Zellstoffe nicht maßgeblich verbessert. Die Weißgradsteigerung muss also in technischen Bleichsequenzen durch die H-Stufe erfolgen. Abbildung 77 zeigt die Abhängigkeit des Weißgrades vom Zusatz an aktivem Chlor und der Reaktionszeit.

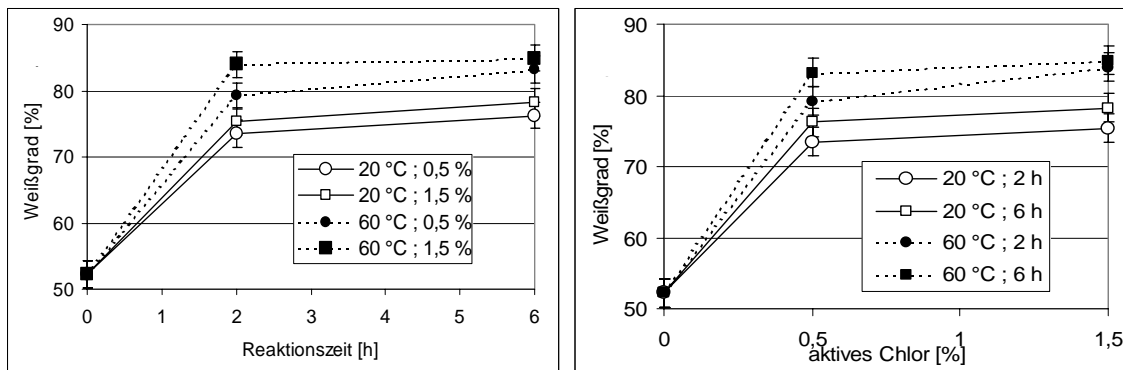


Abbildung 77: Abhängigkeit des Weißgrades nach der Behandlung mit Hypochlorit unter Variation des Zusatzes an aktivem Chlor (0,5 und 1,5%), der Reaktionszeit (2 und 6 h) und der Reaktionstemperatur (20 und 60 °C) (Werte sind auf einem Mahlgrad von 35SR interpoliert).

Es ist ersichtlich, dass die H-Stufe den Weißgrad der Zellstoffe deutlich ansteigen lässt. Dabei ist zu erkennen, dass sich diese Erhöhung bereits mit einem niedrigem Bleichmittelzusatz von 0,5% aktivem Chlor/otro Zellstoff erzielen lässt. Eine Erhöhung des Bleichmittelzusatzes auf 1,5% lässt den Weißgrad dann nur noch um ca. 2% ansteigen. Im zeitlichen Verlauf der Bleiche ist zu erkennen, dass eine Reaktionsdauer von 2h für eine Steigerung des Weißgrades ausreichend ist. Die Verdreifachung der Bleichdauer von 2 auf 6 h erwirkt dabei ebenfalls nur noch einen Gewinn von ca. 2 Weißgradpunkten. Die Reaktionstemperatur spielt bei der H-Stufe die größte Rolle. Wie bereit erwähnt, werden bei erhöhter Temperatur mehr Ligninfragmente extrahiert. Gleichzeitig dürfte auch die Bleichchemikalie bei erhöhter Temperatur tiefer ins Faserinnere transportiert werden und kann die dort befindlichen chromophoren Gruppen effektiver zerstören.

4.5.7 Entwicklung der Reißlängen

In Abbildung 78 ist die Abhängigkeit der Reißlänge von den bei der H-Stufe variierten Versuchsparametern dargestellt.

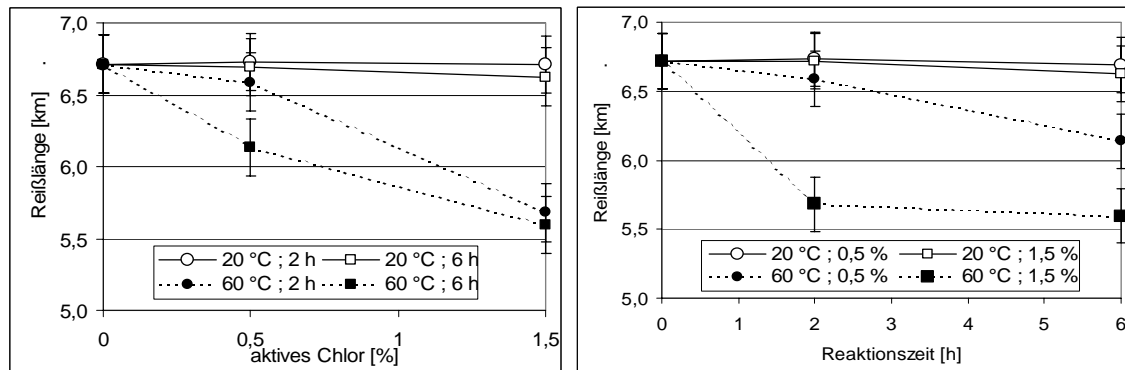


Abbildung 78: Abhängigkeit der Reißlänge nach der Behandlung mit Hypochlorit unter Variation des Zusatzes an aktivem Chlor (0,5 und 1,5%), der Reaktionszeit (2 und 6h) und der Reaktionstemperatur (20 und 60°C) (Werte sind auf einem Mahlgrad von 35SR interpoliert).

Es ist zu erkennen, dass die Reißlänge für die niedrigen Reaktionstemperaturen vom Bleichmittelzusatz und der Reaktionszeit unabhängig ist. Wird die Bleiche jedoch bei einer erhöhten Temperatur von 60°C durchgeführt, verlieren die Zellstoffe erheblich an Reißlänge. Bei den Festigkeitseigenschaften zeigt sich besonders, dass der Kontrolle der Bleichparameter bei der H-Stufe eine große Bedeutung zukommt.

5 Korrelationen der ermittelten Größen

Durch die Behandlung der Zellstoffe mit Chemikalien werden die Zellstoffe sowohl in ihren chemischen als auch in ihren papiertechnischen Eigenschaften beeinflusst. Dabei kommt der chemischen Struktur schon während der Papierbildung eine große Bedeutung zu, da durch sie z.B. bereits die Entwässerungseigenschaften beeinflusst werden. Einen weiteren Einfluss haben die Fasermorphologie und der Fibrillierungszustand der Faseroberfläche.

Eine Beurteilung des Einflusses der Bleichen auf das chemische Eigenschaftsprofil soll in diesem Kapitel vorgenommen werden.

5.1 *Korrelation der chemischen Messgrößen*

5.1.1 Saure Gruppen

Die Anzahl der Carboxylgruppen, bzw. genauer ausgedrückt die Anzahl der anionischen Gruppierungen in den Zellstoffen stellt für die Papierherstellung eine wichtige Größe dar. Besondere Bedeutung kommt dem ionischen Charakter auch beim Einsatz von Papierhilfsmitteln zu. Von Natur aus haben Zellstoffe schon einen anionischen Charakter. Aus wachstumsbedingten Unregelmäßigkeiten tragen die Cellulosemoleküle alle 100 bis 300 Anhydroglucoseeinheiten eine Carboxylgruppe. Die funktionelle Gruppe befindet sich in diesen Fällen entweder anstelle der primären OH-Gruppe an C6 oder als endständige Gruppe statt der Aldehydgruppe. Daraus ergibt sich bei vollständiger Dissoziation dieser Gruppen eine Gesamtladung von ca. 20-60 mmol/kg Zellstoff, wobei über die Verteilung der Carboxylgruppen in der Zellstofffaser wenig bekannt ist. Jedenfalls sollte nur ein Bruchteil dieser Ladungen an der Faseroberfläche wirksam sein. Nach dem Aufschluss des Holzes tragen die Faserstoffe noch weitere anionische Gruppen, bei Sulfitzellstoffen vor allem in Form der sulfonsauren Gruppen am Restlignin. Geht man davon aus, dass ein Zellstoff mit einer Kappa-Zahl von 15 ca. 2 Gew.-% Restlignin enthält und dass dabei jede zweite Phenylpropaneinheit²³ (gerechnet mit Molmasse von ca. 180 g/mol Coniferylalkohol) eine sulfonsaure Gruppe trägt, so errechnet sich ein zusätzlicher Anteil von 50 bis 60 mmol/kg Zellstoff durch das Lignin. Je nach Art des Holzes und der Aufschlussbedingungen resultiert somit ein Ausgangswert der Gesamtzahl an anionischen Gruppen von 70 bis 120 mmol/kg Zellstoff. Bei dem in dieser Arbeit benutzten Fichtensulfitzellstoff lag die direkt bestimmte Menge an wirksamen anionischen Gruppen mit 88 mmol/kg Zellstoff.. Durch eine Behandlung mit oxidierenden Substanzen während der Bleiche kann es nun neben dem erwünschten Verlust an SO₃-Gruppen, verursacht durch die Fragmentierung und Austrag der Ligninbruchstücke, auch zu einer Bildung von neuen COOH-Gruppen kommen. In Abbildung 79 sind schematisch drei Möglichkeiten aufgetragen, wie sich die Anzahl

der anionischen Gruppen durch Reaktionen mit den Bleichmitteln verändern kann.

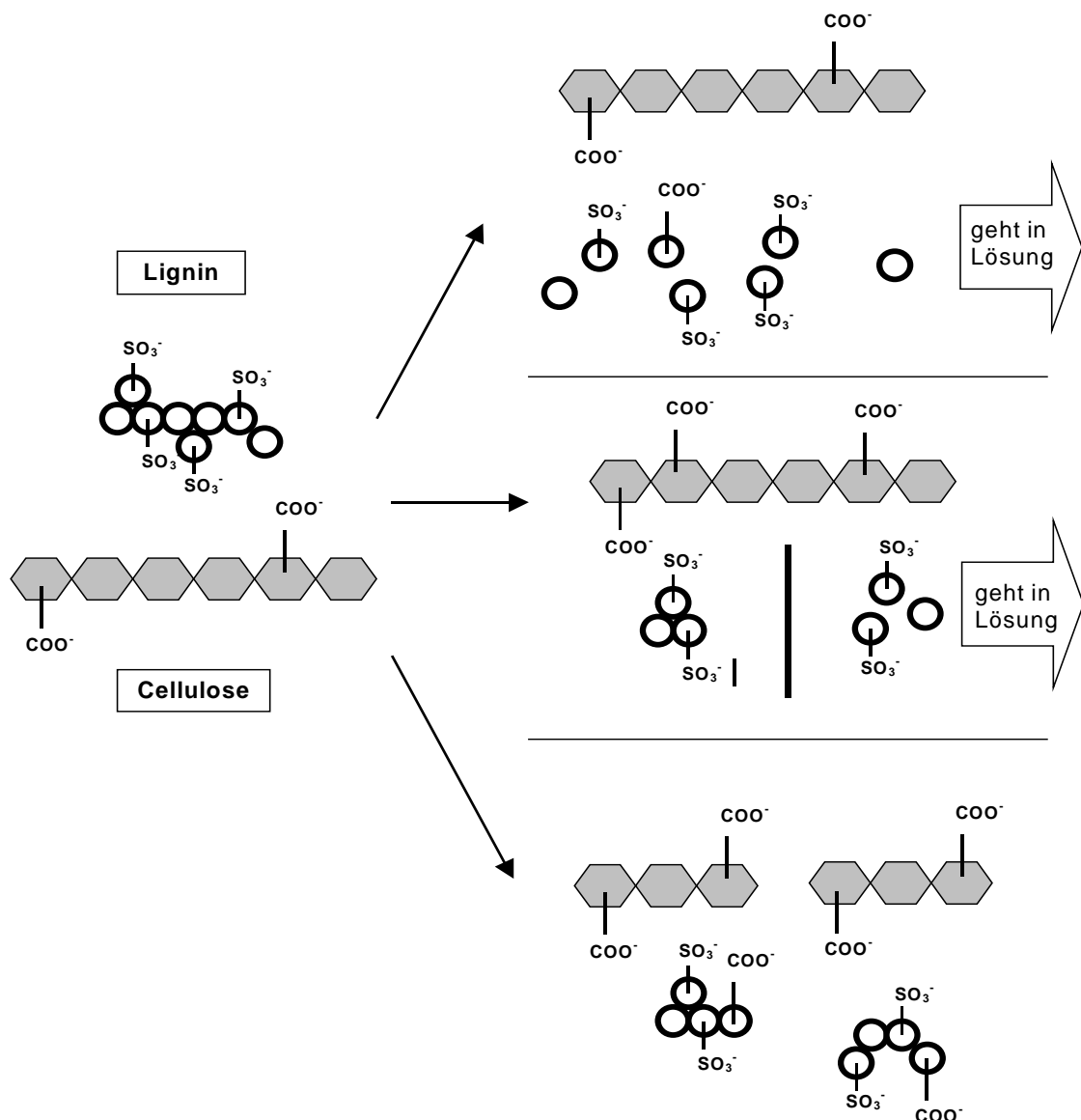


Abbildung 79: Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Generierung und Verringerung der anionischen Gruppierungen.

Besitzt das Bleichmittel eine große Selektivität zum Ligninangriff, so resultieren Zellstoffe, die wie in der ersten Zeile gezeigt aufgebaut sind. Dabei werden ausschließlich die Ligninbausteine fragmentiert, oxidiert und aus den Zellstoffen gelöst. Die cellulosischen Bestandteile bleiben unverändert und es entsteht ein Zellstoff, dessen Anzahl an anionischen Gruppen der natürlichen Carboxylgruppenzahl im Zellstoff entspricht. Der zweite Reaktionstyp dürfte am realistischsten sein. Hier wird ein Teil des Lignins gelöst und aus dem Zellstoff entfernt. Dadurch sinkt die Anzahl der anionischen Gruppen durch fehlende Sulfonsäuregruppen. Weiterhin wird aber ein Teil der Cellulose mit zusätzlichen Carboxylgruppen versehen, in Summe aber trotzdem eine Verringerung der Gruppen auftreten. Der dritte dargestellte Fall zeigt das schlechteste zu erzielende Ergebnis.

Dabei wird zwar das Lignin angegriffen und in kleinere Bruchstücke umgewandelt. Die Fragmentierung und die Erhöhung der Ionizität reichen aber nicht aus, um das Lignin zu entfernen. Weiterhin werden die Celluloseketten angegriffen und unter Generierung von neuen Carboxylgruppen gespalten. In der Summe müsste man dabei einen Anstieg der anionischen Gruppen feststellen. Wie im theoretischen Teil beschrieben gibt es zahlreiche Reaktionsmöglichkeiten zur Bildung von Carboxylgruppen in den Zellstoffen. Dabei stellt sich jedoch immer die Frage, in wie weit die Einführung der COOH-Gruppen in das Ligninmolekül die Löslichkeit steigert und somit das Lignin aus den Zellstoffen ausgetragen werden kann.

5.1.1.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)

Während der alkalischen O-Stufe wird die größte Menge des Lignins in der Bleichsequenz mit sauerstoffhaltigen Bleichmitteln entfernt. Daher müsste auch die Anzahl an anionischen Gruppen stark abfallen. Zur Beurteilung der Veränderungen der Carboxylgruppen ist in Abbildung 80 die Anzahl der anionischen Gruppen gegen die nach der Bleiche bestimmte Kappa-Zahl für unterschiedliche Bleichtemperaturen aufgetragen.

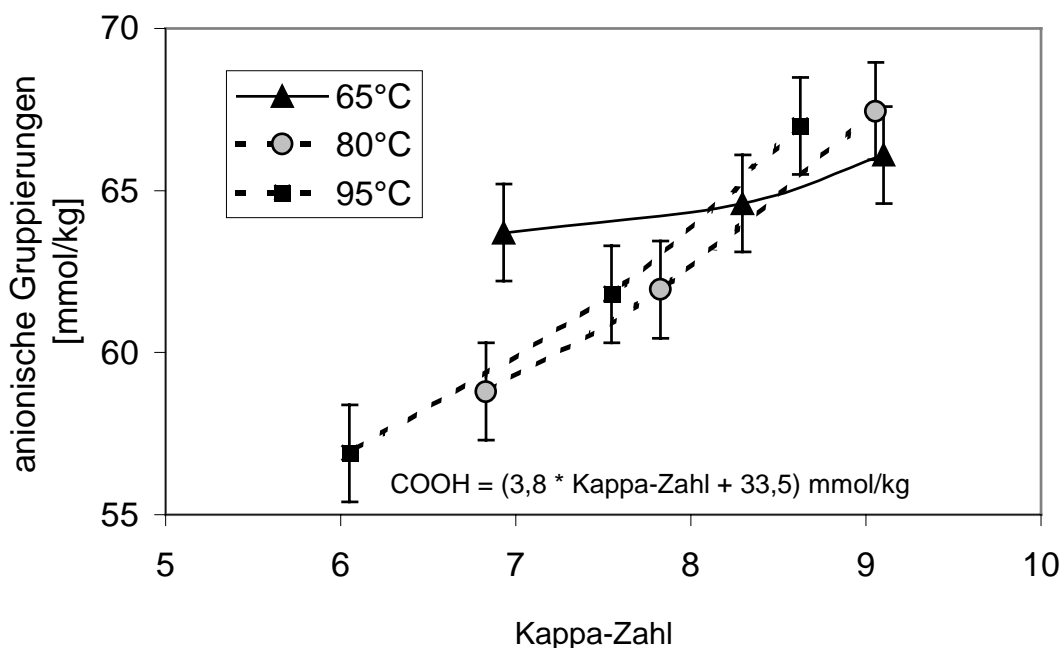


Abbildung 80: Entwicklung der anionischen Gruppen in Abhängigkeit von der Kappa-Zahl nach einer Delignifizierung mit einer alkalischen Sauerstoffstufe.

Es wird deutlich, dass bei einer Temperatur von 65°C zwar ein Verlust an oxidierbaren Substanzen (Kappa-Zahl) stattfindet. Dieser ist aber nicht signifikant mit einem Abfall der ionischen Gruppen verbunden. Dies bedeutet, dass der Austrag an durch die Kappa-Zahl bestimmten Substanzen nicht mit einem Verlust von

Ligninsulfonsäure verbunden ist. Grund dafür könnte ein Verlust an Hemicellulosen sein, da auch diese Kaliumpermanganat reduzieren und somit bei der Bestimmung der Kappa-Zahl mit erfasst werden. Bei Reaktionen mit erhöhter Temperatur kommt zu diesem Effekt noch der stärkere Ligninabbau durch Reaktion mit dem Sauerstoff zum Tragen. Extrapoliert man die Ergebnisse der Bleichen bei 80 und 95°C auf eine Kappa-Zahl von Null, so lässt sich ein Carboxylgruppengehalt von 33,5 mmol/kg Zellstoff ermitteln. Dies würde dem anionischen Ladungsteil für die Cellulose entsprechen. Für den Verlust einer Kappa-Zahleinheit lässt sich somit ein Verlust von 3,9 mmol anionische Ladung pro Kilogramm Zellstoff errechnen.

5.1.1.2 Ozonstufe (Z)

Unter den oxidierend wirkenden Bleichmitteln stellt Ozon das stärkste Oxidationsmittel dar. Die Wirkung dieser Reaktion auf die Bildung anionischer Gruppen in den Zellstoffen soll in diesem Kapitel untersucht werden. Um deutlich zu machen, wie stark die Anzahl der anionischen Gruppen durch eine Behandlung der Zellstoffe mit Ozon beeinflusst wird, sind in Abbildung 81 die ermittelten anionischen Gruppen gegen die Kappa-Zahl aufgetragen.

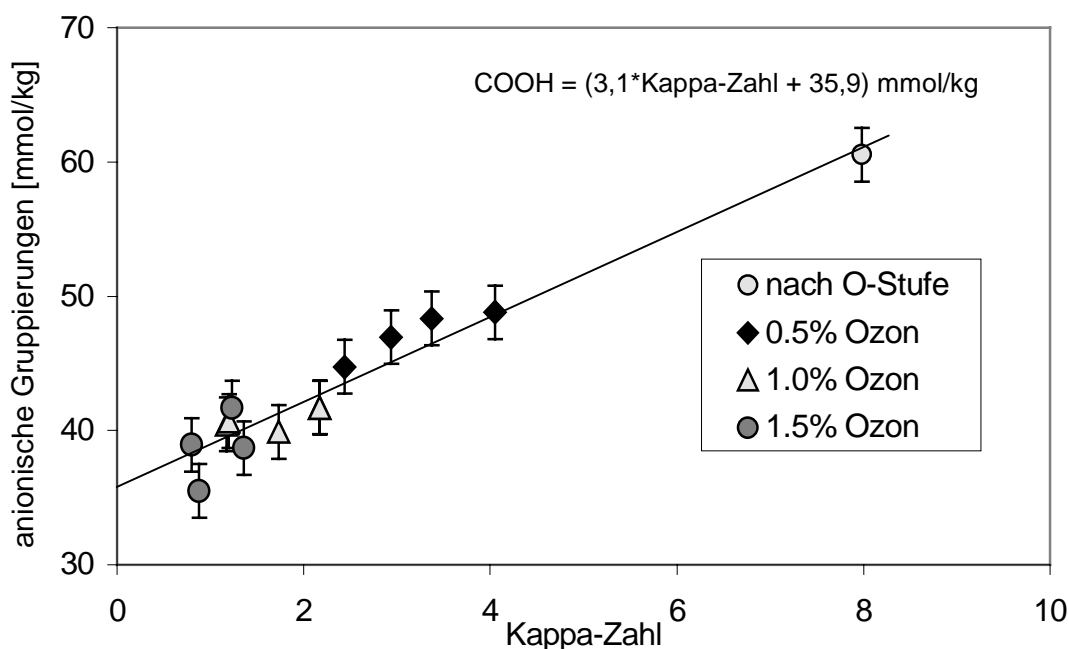


Abbildung 81: Entwicklung der anionischen Gruppierungen durch die Ozonbleichstufe.

Auch bei der Bleiche mit Ozon ist ein Abfall der anionischen Gruppen mit der Reduzierung der Kappa-Zahl festzustellen. Extrapoliert man auch hier die Werte auf eine Kappa-Zahl von Null, so ergibt sich ein Wert von 35,9 mmol/kg Zellstoff. Dieser Wert zeigt keinen signifikanten Unterschied zum ermittelten Gehalt an Carboxylgruppen nach der Sauerstoffstufe (33,5 mmol/kg Zellstoff). Bei der

Betrachtung der Kappa-Zahl-Entwicklung wurde festgestellt, dass trotz einer Steigerung des Ozoneinsatzes von 1,0 auf 1,5% keine gravierende Verminderung der Kappa-Zahl eintritt. Aus der Abbildung wird nun deutlich, dass selbst bei einer nicht mehr genügenden Menge an Lignin, das mit dem Ozon reagieren könnte, im Zellstoff keine übermäßige Bildung von Carboxylgruppen an der Cellulose eintritt. Dabei ist aber eine Schädigung der Cellulose unter Bildung von Carbonylgruppen, wie sie im theoretischen Teil angedeutet wurde, nicht berücksichtigt. Die Betrachtung der CO-Gruppen erfolgt in dem Kapitel 5.1.2.2. In der Literatur⁷⁹ wird erwähnt, dass die Kohlenhydrate um so weniger angegriffen werden, je niedriger der pH-Wert ist, bei dem die Ozonbehandlung durchgeführt wird.

In Abbildung 82 ist die Anzahl der anionischen Gruppen gegen den Weißgrad für die beiden unterschiedlichen pH-Werte 2 und 4 aufgetragen. Der Weißgrad korreliert ebenfalls mit dem Delignifizierungsgrad, so dass hier ähnlich Zusammenhänge wie mit der Kappa-Zahl erwartet werden können.

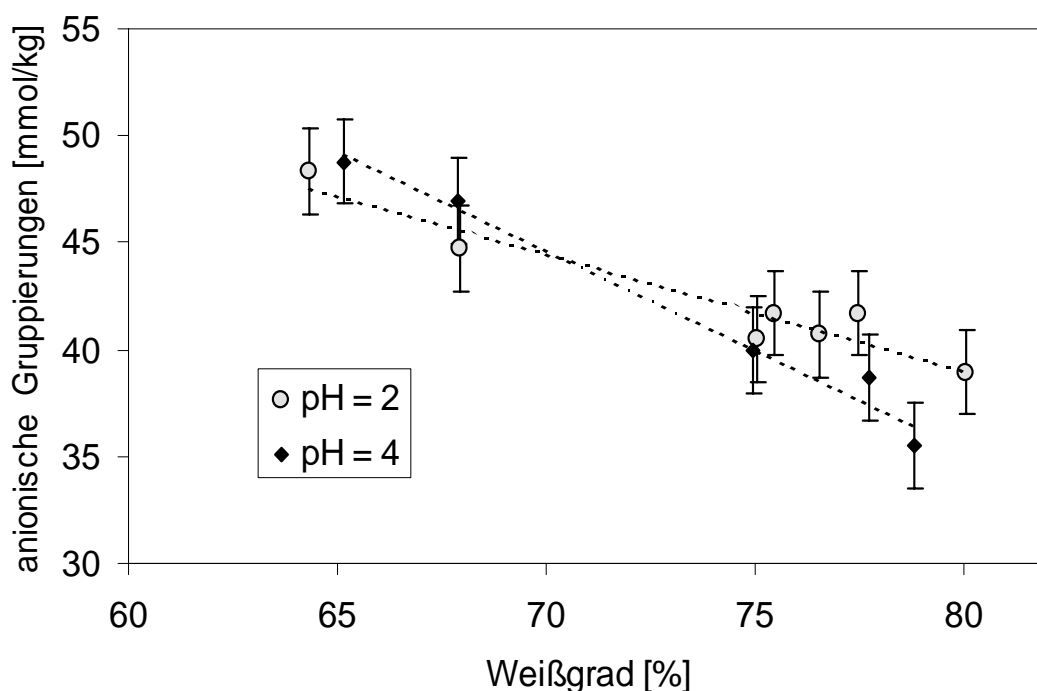


Abbildung 82: Anzahl der anionischen Gruppierungen in Abhängigkeit des erreichten Weißgrades nach der Ozonbleichstufe.

Die Abbildung zeigt, dass man bei einem höheren pH-Wert durch die fortschreitende Bleiche mehr saure Gruppen verliert als bei niedrigerem pH-Wert. Dies kann an einer stärkeren Herauslösung von Ligninsulfonsäure-Fragmenten oder von oxidierten Kohlenhydraten bei höherem pH-Wert liegen oder aber darauf beruhen, dass weniger Säuregruppen neu gebildet werden. Durch die Versuche kann nicht geklärt werden, ob eine leichte Oxidation des Lignins ohne eine Steigerung der Löslichkeit stattfindet.

5.1.1.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)

Der Angriff des Bleichmittels auf das Lignin bzw. dessen farbtragende Gruppen ist in den Zellstoffen nach einer O-Z-Sequenz bereits sehr schwierig. Der Ausgangszellstoff besitzt hier eine Kappa-Zahl von 1,2, was nur noch etwa 7% des zu Beginn der Bleichsequenz vorhandenen Lignins entspricht. Die Entwicklung der Anzahl an anionischen Gruppen nach der Wasserstoffperoxidstufe und des Weißgrades ist in Abbildung 83 wiedergegeben. Dabei wurden die bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführten P-Stufen in der Reihenfolge ansteigender Weißgrade angeordnet.

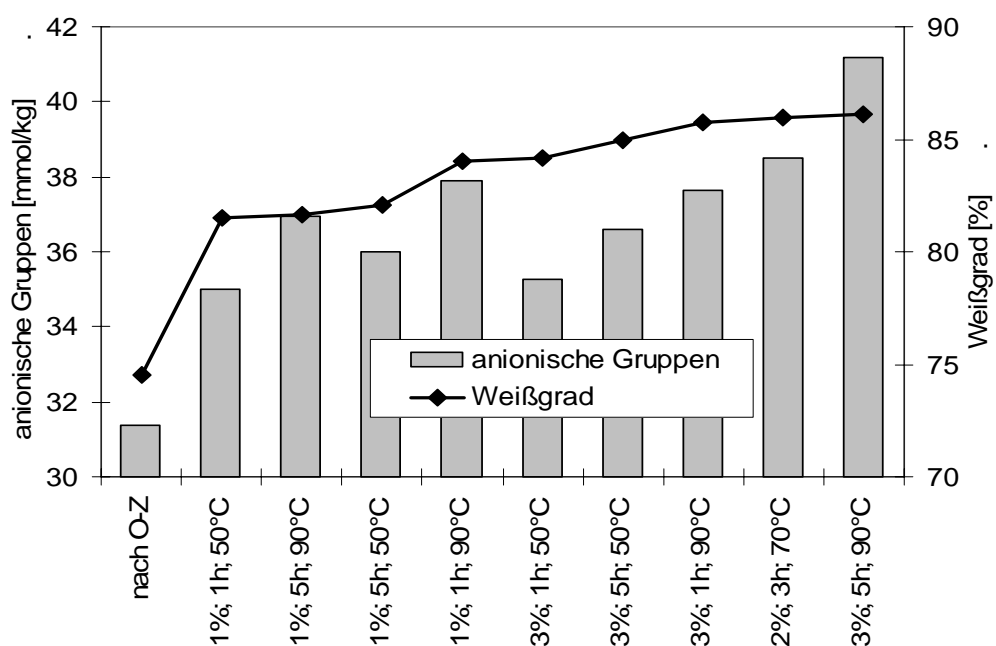


Abbildung 83: Entwicklung der Anzahl an anionischen Gruppen und des Weißgrades nach der Bleiche mit Wasserstoffperoxid unter Variation von Wasserstoffperoxidzusatz (1-3% Gew.-%/otro Zellstoff), Reaktionsdauer (1-5h) und Reaktionstemperatur (50-90°C).

Bei der Entwicklung der anionischen Gruppen (in dieser Stufe sollte der Hauptanteil der Ionizität durch die Carboxylgruppen entstehen) ist zu erkennen, dass die Carboxylgruppen während der Peroxidbleichstufe generell ansteigen und höher liegen als der Ausgangswert von 31,4 mmol/kg Zellstoff nach einer O-Z-Sequenz. Durch eine erhöhte Temperatur bei ansonsten gleichen Bedingungen ist ein deutlicher Anstieg der Anzahl an anionischen Gruppen bei gleichzeitigem Gewinn an Weißgrad zu erkennen. Dabei ist der Anstieg vom Zusatz an Wasserstoffperoxid weitgehend unabhängig. Führt man die Bleiche unter den aggressivsten Bedingungen durch (3%; 5h; 90°C), so erhöht sich die Anzahl an anionischen

Gruppen unverhältnismäßig stark. Aus diesem Verhalten ist zu erkennen, dass die durch die Oxidation gebildeten Säuregruppen zum überwiegenden Teil im Zellstoff bleiben und nicht an kleinen alkalilöslichen Bruchstücken entstehen, denn diese würden bei den alkalischen Reaktionsbedingungen aus den Zellstoffen entfernt.

5.1.1.4 Chlorstufe (C)

Sowohl in der O-Z-P-Sequenz als auch in der C-E-H-Sequenz hat die erste Stufe (O und C) die Aufgabe, den Zellstoff vom größten Teil des Lignins zu befreien. Wie bei der Betrachtung der Kappa-Zahl (Kap. 4.4.2) erwähnt, liegt in einer hohen ligninentfernenden Wirkung der größte Vorteil des Chlors gegenüber allen anderen Bleichstufen. Dabei wirkt das Chlor substituierend und oxidierend auf das Lignin ein. In Abbildung 84 sind die anionischen Gruppen, welche nach einer Delignifizierung mittels elementarem Chlor erhalten wurden, gegen die Kappa-Zahl aufgetragen.

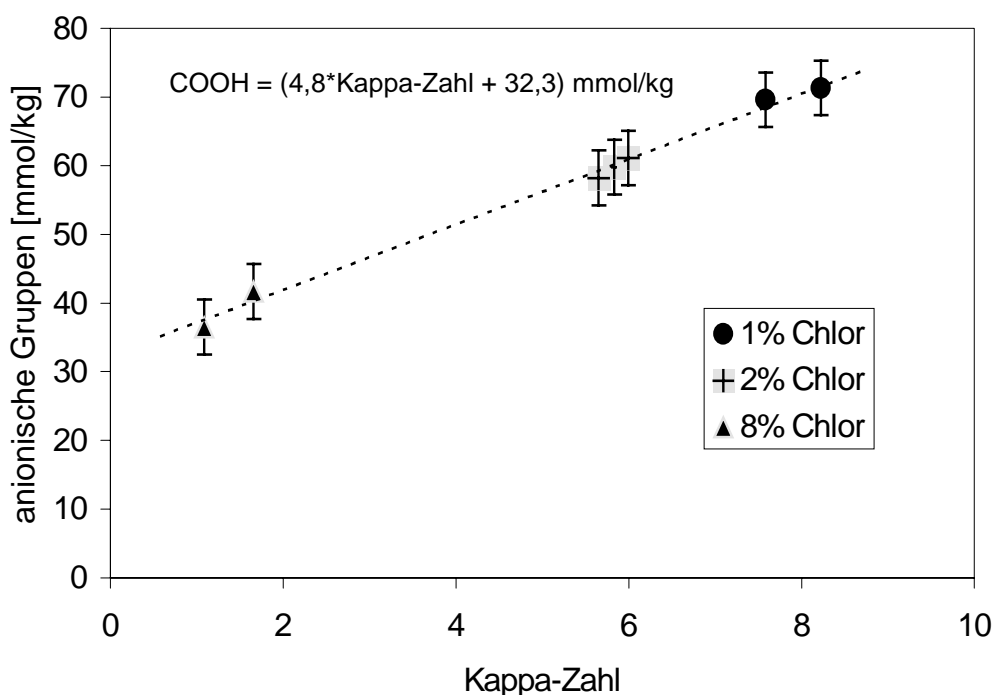


Abbildung 84: Entwicklung der anionischen Gruppen im Verlauf einer Delignifizierung mittels elementarem Chlor (Ausgangswert für den ungebleichten Fichtensulfitzellstoff: 88 mmol/kg Zellstoff).

Es ist ein linearer Abfall der Anzahl an anionischen Gruppen mit der Verminderung der Kappa-Zahl festzustellen. Selbst bei einer verhältnismäßig hohen Chlorbelastung (8%) ist kein Anstieg an anionischen Gruppen zu sehen. Die Abbildung verdeutlicht die selektive Reaktion des Chlors an den Ligninbausteinen. Eine Generierung von neuen anionischen Gruppen an den cellulosischen Bestandteilen des Zellstoffs durch Chlor ist weitgehend auszuschließen. Extrapoliert man auch hier die Anzahl der anionischen Gruppen auf eine Kappa-Zahl von Null, so liegt der Wert mit

32,3 mmol/kg Zellstoff auf gleichem Niveau wie der während der Sauerstoff-Delignifizierung (vergl. Kap. 5.1.1.1) ermittelte Wert von 33,5 mmol/kg. Bei Betrachtung der Steigung ist aber auffällig, dass der Abfall der Anzahl an anionischen Gruppen steiler als bei der O- und Z-Stufe verläuft. Dies zeigt, dass die Chlorstufe die Zellstoffe effektiv unter großer Schonung der cellulosischen Bestandteile verläuft.

5.1.1.5 Hypochloritstufe (H)

In Abbildung 85 ist die Veränderung des Weißgrades und die Anzahl an anionischen Gruppen für die unterschiedlichen Zellstoffe nach einer Hypochloritbleichstufe wiedergegeben. Dabei sind die Werte nach aufsteigenden Weißgraden geordnet.

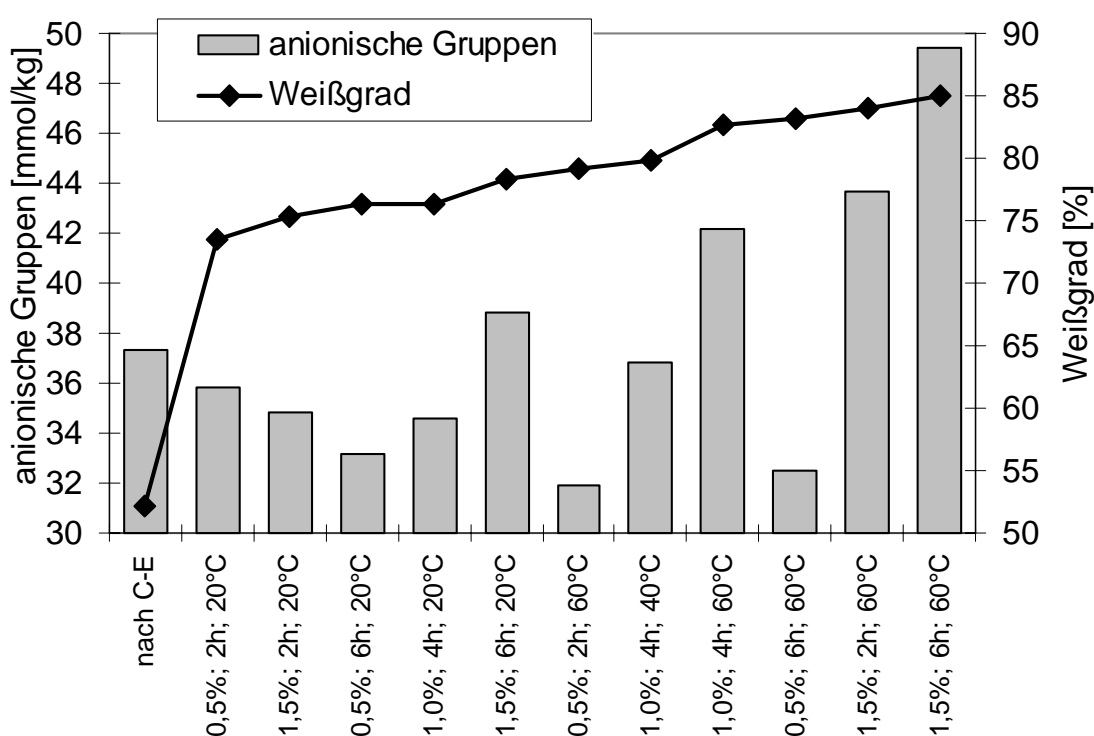


Abbildung 85: Entwicklung der Anzahl an anionischen Gruppierungen und des Weißgrades der Zellstoffe nach einer Hypochloritbleichstufe unter Variation des Bleichmittelzusatzes (0,5-1,5% aktives Chlor/ otro Zellstoff), der Reaktionsdauer (2-6h) und der Reaktionstemperatur (20-60°C).

Durch eine Hypochloritbleiche bei geringem Zusatz an Bleichmittel (0,5% aktives Chlor/ otro Zellstoff) sinkt die Anzahl der anionischen Gruppierungen gering. Für die Bleiche bei 60°C liegen die Werte um ca. 5 mmol/kg Zellstoff niedriger als nach der C-E-Sequenz. Dies zeigt, dass das Hypochlorit unter diesen Bedingungen (0,5% aktives Chlor/ otro Zellstoff) weitgehend selektiv die chromophoren Gruppen vernichtet, ohne anionische Gruppen zu erzeugen. Eine nennenswerte Bildung von COOH-Gruppen an der Cellulose ist nicht festzustellen. Mit diesen

Bleichbedingungen (0,5%; 6h; 60°C) wird somit das optimale Verhältnis von Weißgraderhöhung (83,2%) bei gleichzeitiger Reduzierung der anionischen Gruppen erzielt. Anders verhält es sich mit der Anzahl an anionischen Gruppen bei hohem Hypochloritzusatz (1,5%). Bei den Zellstoffen, welche dabei bei einer niedrigen Temperatur gebleicht worden sind, liegt die Anzahl der anionischen Gruppen noch nahezu auf dem Niveau des Ausgangszellstoffs (nach der C-E-Bleiche). Bei Bleichen unter hoher Temperatur ist aber eine starke Zunahme an anionischen Gruppen zu erkennen. Hier wird deutlich, dass unter diesen „strengen“ Bedingungen nicht lediglich die Chromophore selektiv angegriffen werden, sondern schon eine beträchtliche oxidative Schädigung der Celluloseketten eintritt. Dieser Sachverhalt wird in Kap. 5.1.3.5 durch eine Betrachtung der Grenzviskositätszahlen noch deutlicher gezeigt. Der Anschein, dass die Fremdgruppen durch diese Bleichstufe sogar abnehmen, lässt sich durch die Betrachtung der Carbonylgruppen in Kap. 5.1.2.5 relativieren. In der Gesamtbetrachtung für diese Stufe zeigt sich, dass eine gute Kontrolle der Bleichparameter während der Bleiche notwendig ist, damit der Zellstoff nicht zu stark belastet wird. Ein gewisser Verlust an Säurefunktionen tritt außerdem bei jeder intensiveren oxidierenden Behandlung auf. Durch das Generieren von anionischen Gruppen wird auch die Alkalilöslichkeit gesteigert. Dadurch werden diese Bruchstücke aus dem gebleichten Zellstoff ausgewaschen.

5.1.1.6 Gesamtbetrachtung

Um zu erkennen, welche Bleichstufe die Ionizität der Zellstoffe am nachhaltigsten beeinflusst, sind in Abbildung 87 und Abbildung 86 zusammengefasste Betrachtungen der Anzahl der anionischen Gruppen gegen die Kappa-Zahl für die jeweiligen Bleichsequenzen wiedergegeben.

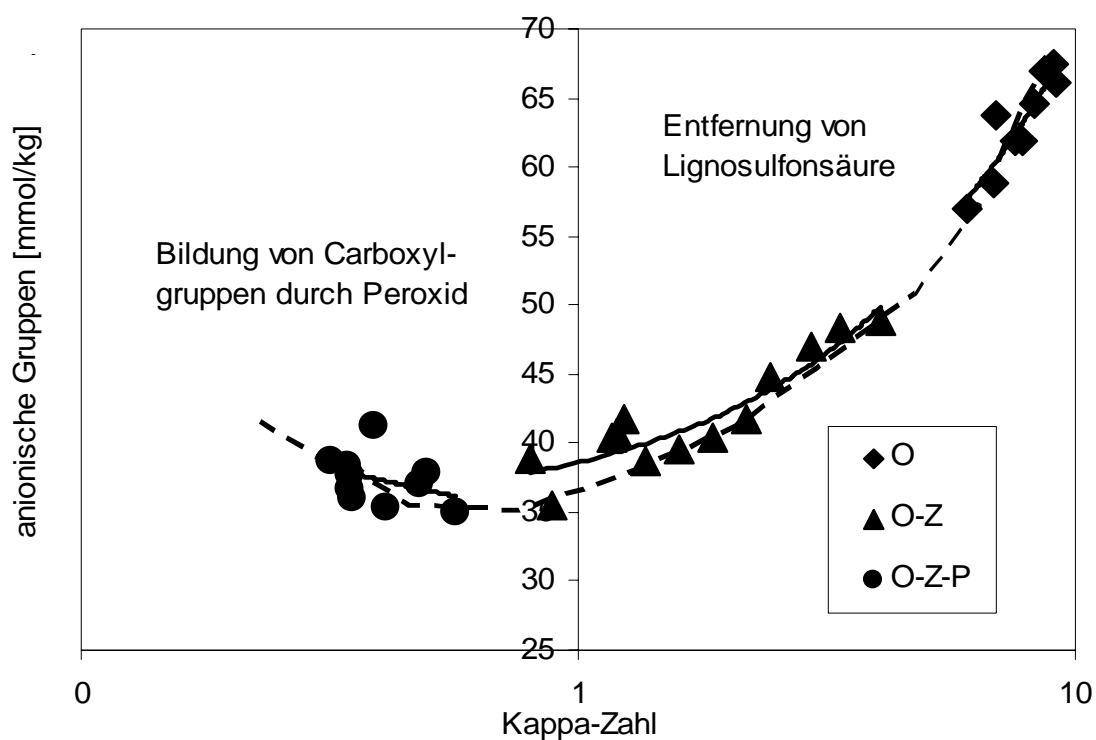


Abbildung 86: Gesamt Betrachtung der Entwicklung der anionischen Gruppen während den Bleichsequenzen mit sauerstoffhaltigen Bleichmitteln.

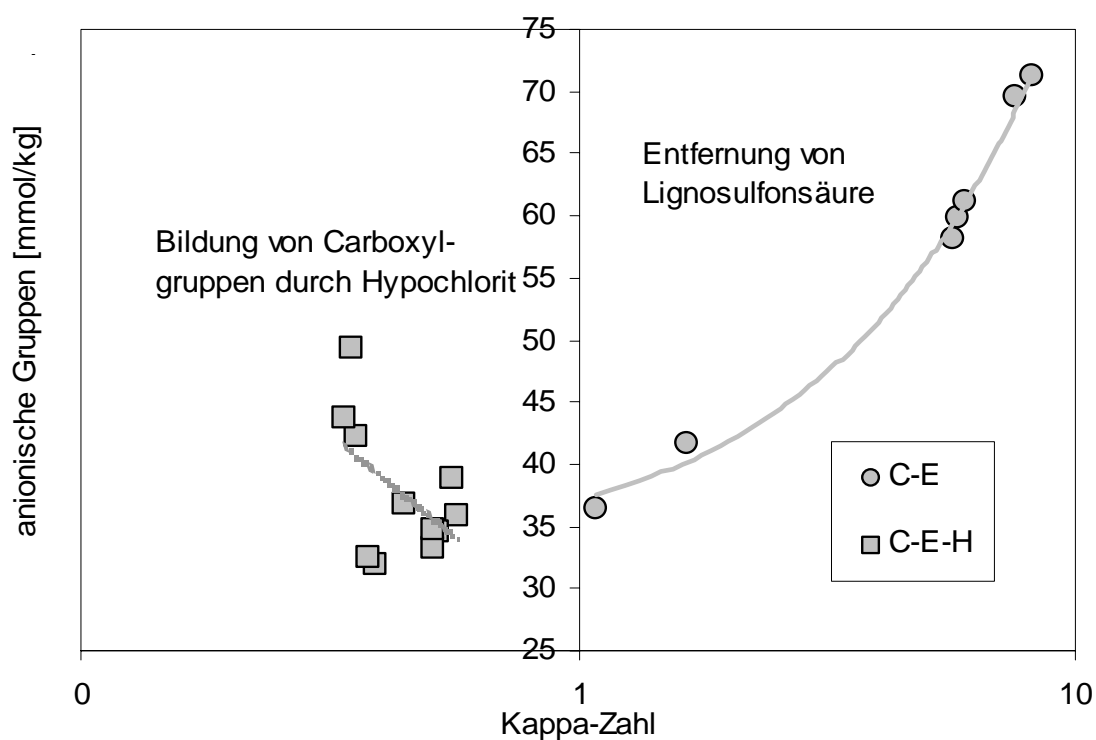


Abbildung 87: Gesamt Betrachtung der Entwicklung der anionischen Gruppen während den Bleichsequenzen mit chlorhaltigen Bleichmitteln.

Bei der Bleiche bis zu sehr niedrigen Kappa-Zahlen und somit auch zu Zellstoffen mit hohem Weißgrad lässt sich die Entwicklung der anionischen Gruppen in zwei Teilbereiche unterteilen. Im ersten Teilbereich der Bleiche bis zu einer Kappa-Zahl von ca. 1 werden vorwiegend Lignosulfonate aus den Faserstoffen entfernt. Es kann nicht festgestellt werden, dass daneben durch die Behandlung mit den Bleichmitteln größere Mengen an Carboxylgruppen gebildet werden. Selbst eine aggressive Behandlung der Zellstoffe mit hohen Ozon- und Chlorkonzentrationen lässt den Gehalt an anionischen Gruppen nicht ansteigen. Für die Herstellung von Zellstoffen mit Kappa-Zahlen < 1 durch Hypochlorit oder Wasserstoffperoxid werden im allgemeinen Carboxylgruppen durch Schädigung der Cellulose gebildet. Für die Hypochloritstufe ergibt sich hierbei ein breiterer Bereich der Anzahl an Carboxylgruppen. Sollen also Zellstoffe mit niedrigen COOH-Gehalten hergestellt werden, so muss man bei beiden Bleichstufen (H- und P-Stufe) auf die genaue Einhaltung der Bleichparameter achten. Dadurch können jedoch andere Zielgrößen unterschiedlich stark beeinflusst werden.

5.1.2 Carbonylgruppen

Im Gegensatz zu den Carboxylgruppen, welche durch ihre Ladung den Papierbildungsprozess maßgeblich beeinflussen können, haben die Carbonylgruppen einen stärkeren Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Zellstoffe. Die Carbonylgruppe ist zur Konjugation mit den aromatischen Systemen befähigt und bildet mit ihnen die Grundlage der Chromophore. Dabei spielen gerade die Carbonylgruppen in chinoiden Systemen eine besondere Rolle^{80,81}. Eine weitere Rolle spielen die Carbonylgruppen bei der Alterung von Papieren. Sowohl bei der Bildung von neuen Chromophoren als auch bei der Spaltung der Cellulose^{82,83} laufen Reaktionen unter Beteiligung von CO-Gruppen ab.

5.1.2.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)

Um zu zeigen, inwieweit die Anzahl an Carbonylgruppen mit der Kappa-Zahl zusammenhängt, ist in Abbildung 88 die Entwicklung der Carbonylgruppen durch die alkalische Sauerstoffstufe gegen die entsprechende Kappa-Zahl aufgetragen.

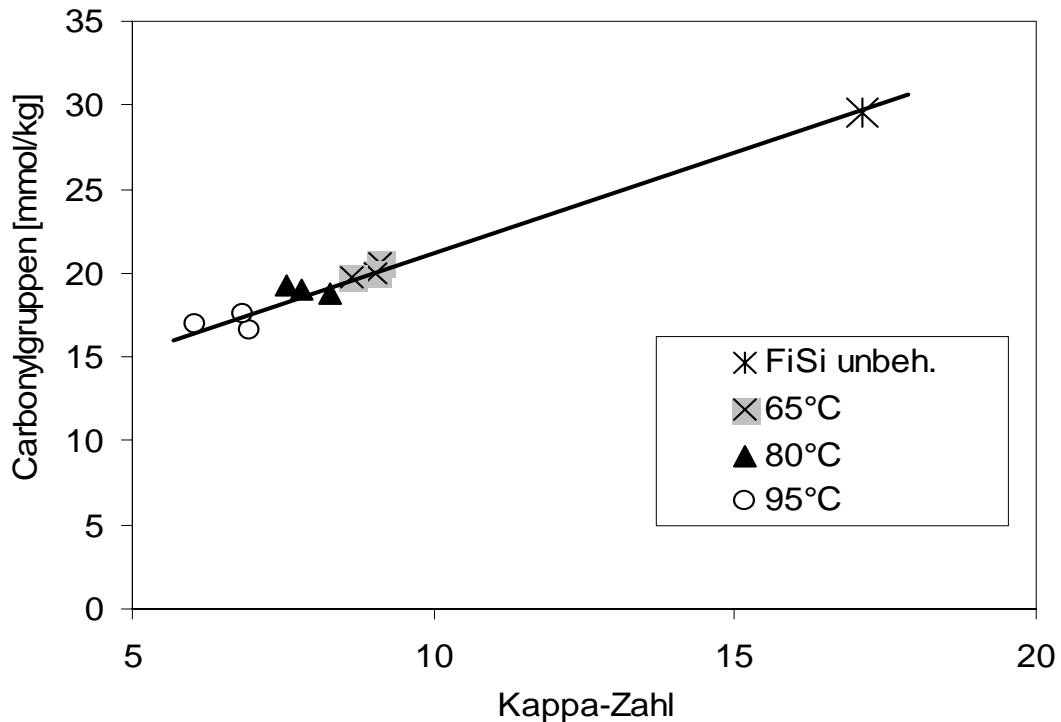


Abbildung 88: Auftragung der Carbonylgruppen gegen die Kappa-Zahl für Zellstoffe nach der alkalischen Sauerstoffbleiche unter Variation der Reaktionstemperatur (65-95°C).

Ausgehend von einem Anfangswert von 30 mmol/kg Zellstoff im unbehandelten Zellstoff findet durch die Behandlung in der O-Stufe eine Erniedrigung um 10 bis 15 mmol/kg Zellstoff statt. Bei 95°C ist die Extraktion von Lignin am effektivsten und die Anzahl der CO-Gruppen dementsprechend am niedrigsten. Es ist zu erkennen, dass für die O-Stufe ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Kappa-Zahl und der Anzahl an Carbonylgruppen in den behandelten Zellstoffen besteht. Es ist davon auszugehen, dass durch diese Behandlung keine neuen CO-Gruppen an den Zellstoffen generiert werden. Welchen Einfluss diese Reduzierung der Kappa-Zahl in Verbindung mit der Verminderung der Carbonylgruppen auf den Weißgrad hat, ist in Abbildung 89 wiedergegeben.

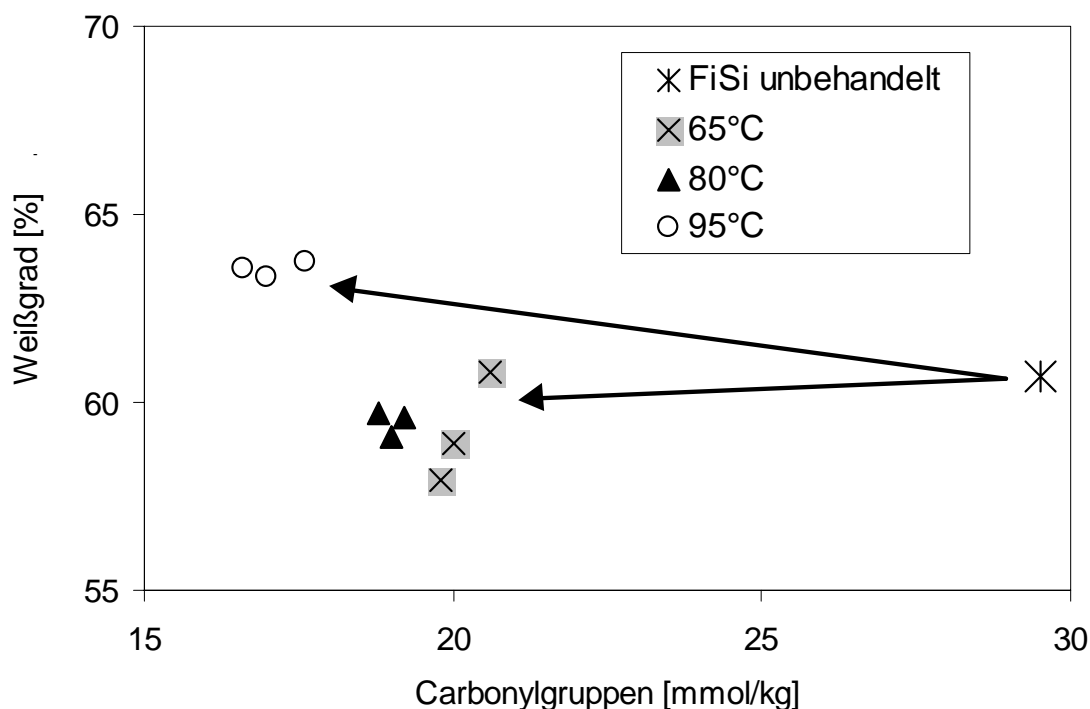


Abbildung 89: Korrelation zwischen Weißgrad und Anzahl der Carbonylgruppen nach Alkali/Sauerstoffbehandlung.

Es ist zu erkennen, dass für die O-Stufe die Reduzierung der Anzahl der CO-Gruppen nicht unmittelbar mit einem Gewinn an Weißgrad verbunden ist.

5.1.2.2 Ozonstufe (Z)

Wie bereits in der Betrachtung der Carboxylgruppen (vergl. Kap. 5.1.1.2) erwähnt, stellt Ozon ein sehr starkes Oxidationsmittel dar. Es wurde aber festgestellt, dass selbst bei einer hohen Belastung der Zellstoffe mit 1,5% Ozon/otro Zellstoff keine gravierende Änderung der Anzahl an COOH-Gruppen eintritt. Zur Betrachtung der Carbonylgruppen ist in Abbildung 90 deren Anzahl gegen die Kappa-Zahl der mit Ozon gebleichten Stoffe aufgetragen.

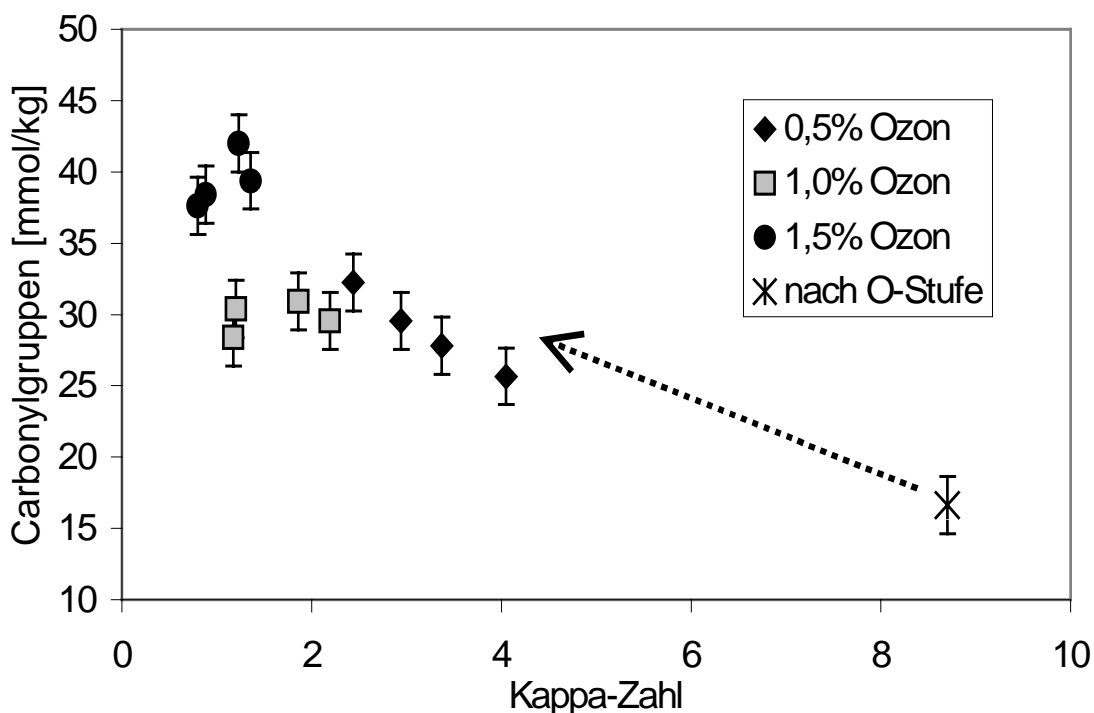


Abbildung 90: Bildung von Carbonylgruppen durch Behandlung der Zellstoffe mit Ozon unter Variation der Bleichparameter.

Es zeigt sich, dass bei einem geringen Zusatz von 0,5% Ozon eine deutliche Zunahme der CO-Gruppen eintritt. Es ist davon auszugehen, dass die aromatischen Strukturen im Lignin angegriffen werden und es zur Neubildung von CO-Gruppen kommt. Weiterhin kann die Ozonbehandlung auch zur Generierung neuer CO-Gruppen an der Cellulose führen. Im Gegensatz zu den Säuregruppen erhöhen Carbonylgruppen die Löslichkeit jedoch kaum. Somit könnte es sein, dass die Ligninbausteine aber nur soweit ozonisiert werden, dass keine Entfernung aus den Zellstoffen ermöglicht wird. Wird die Bleiche unter größerem Einsatz von Ozon durchgeführt, so findet auch ein stärkerer Abbau des Lignins statt und ein Austrag ist möglich. Zugleich müsste es aber auch zu einem verstärkten oxidativen Angriff auf die Cellulose unter Generierung neuer CO-Gruppen kommen. Dies könnte den Effekt erklären, warum diese Zellstoffe einen vergleichbaren CO-Gruppengehalt aufweisen wie ein Teil der mit 0,5% Ozon gebleichten Stoffe. Wird die Z-Stufe mit einem sehr großen Zusatz an Ozon (1,5%) betrieben, so muss mit einer starken Schädigung der Cellulose gerechnet werden. Dies ist auch an der Kappa-Zahl solcher Zellstoffe ablesbar. Substanzen, die durch Permanganatlösung (Kappa-Zahl-Bestimmung) detektierbar sind, wurden bereits durch die Behandlung mit 1% Ozon verbraucht. Es stehen also höchstwahrscheinlich keine aromatischen Strukturen mehr zur Verfügung und der Angriff kann nun intensiver an der Cellulose stattfinden. Diese Schädigung der Cellulose unter CO-Gruppenbildung müsste sich dann auch durch einen Abfall der Grenzviskositätszahlen bemerkbar machen (s. Kapitel 5.1.3.2). Auch ist zu erwähnen, dass die Generierung der CO-Gruppen nicht zu einer Verschlechterung

des Weißgrades führt (vergl. Kap. 5.2.2.1.2). Dies lässt sich ebenfalls durch eine Generierung der CO-Gruppen an den cellulosischen Bestandteilen der Zellstoffe erklären.

5.1.2.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)

Wie in Kapitel 2.2.1.3 beschrieben, liegt eine Hauptaufgabe der P-Stufe im Vernichten von Carbonylgruppen in den Zellstoffen. Wie im vorherigen Kapitel (5.1.2.2) gesehen, wird die Anzahl CO-Gruppen in den Faserstoffen durch die Behandlung mit Ozon stark angehoben. Da diese Gruppen aber zu einer starken Verschlechterung der Vergilbungsneigung führen kann, ist es notwendig, diese zum Abschluss der Bleichsequenz noch einmal effektiv zu entfernen. Dies ist eine wesentliche Aufgabe der Peroxidbleiche. Um die Veränderungen der Anzahl an Carbonylgruppen zu untersuchen, sind in Abbildung 91 die Anzahl der Carbonylgruppen und die Kappa-Zahl nach der Peroxidbleiche wiedergegeben. Die Auftragung erfolgt dabei in der Reihenfolge abnehmender Kappa-Zahl.

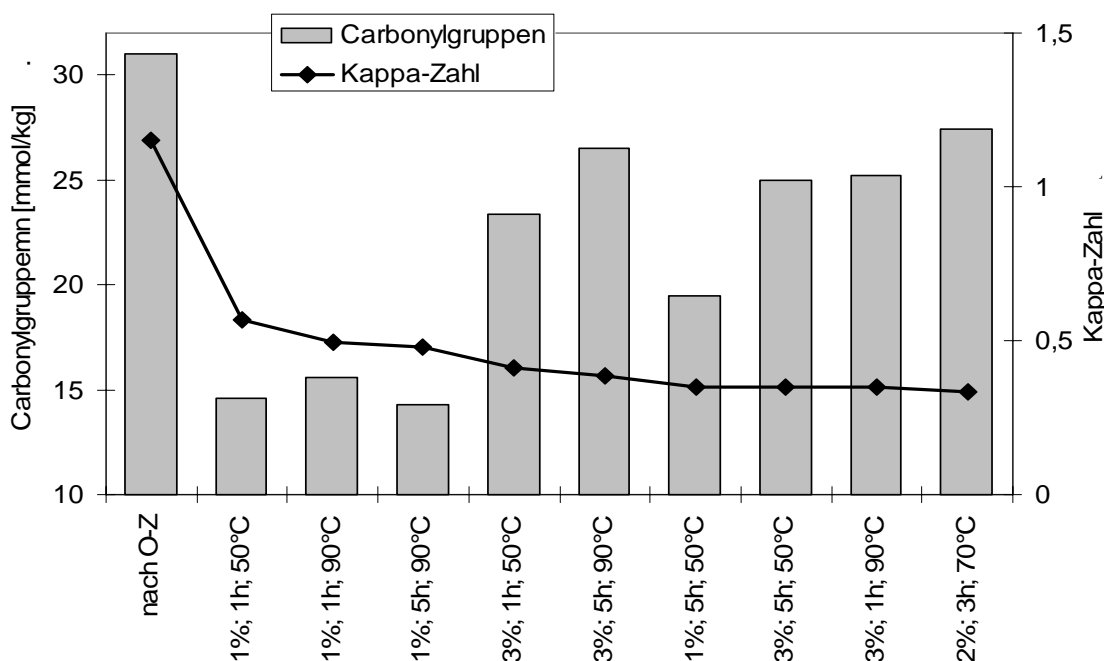


Abbildung 91: Anzahl der Carbonylgruppen und Kappa-Zahl nach der Endbleiche mit Wasserstoffperoxid für unterschiedliche Reaktionstemperaturen und Bleichmittelzusätze (Anordnung in Reihenfolge abnehmender Kappa-Zahl).

Der Ausgangszellstoff für die P-Stufe hatte nach der O-Z-Sequenz einen Carbonylgruppengehalt von 31 mmol/kg Zellstoff. In der Gesamtbetrachtung fällt auf, dass es durch die P-Stufe zu einer Verminderung der Kappa-Zahl und der Anzahl der

CO-Gruppen in den Zellstoffen kommt. Für Zellstoffe, welche mit einem Bleichmittelzusatz von 1% gebleicht wurden, fallen die Werte (CO-Gruppen) nach der P-Stufe auf die Hälfte ab. Bei intensiveren Bleichen mit mehr Wasserstoffperoxid (3%) sinken die CO-Gruppen nur um ca. 5 mmol/kg Zellstoff. Auch ist festzustellen, dass bei 3% Bleichmittelzusatz die Anzahl der CO-Gruppen bei verlängerter Reaktionsdauer wieder leicht ansteigt. Dies lässt die Vermutung zu, dass während der P-Stufe gleichzeitig labile CO-Gruppen entfernt und stabile gebildet werden. Die Entfernung verläuft aber schneller und kommt zum Stillstand, wenn die labilen Gruppen verschwunden sind. Die Generierung neuer CO-Gruppen läuft aber weiterhin und erhöht den CO-Gruppenanteil bei längerer Reaktionsdauer.

Ob dieser Anstieg der CO-Gruppen einen negativen Einfluss auf die Weißgradsteigerung hat, lässt sich durch die Betrachtung der Carbonylgruppen in Verbindung mit dem Weißgrad (s. Abbildung 92) ermitteln.

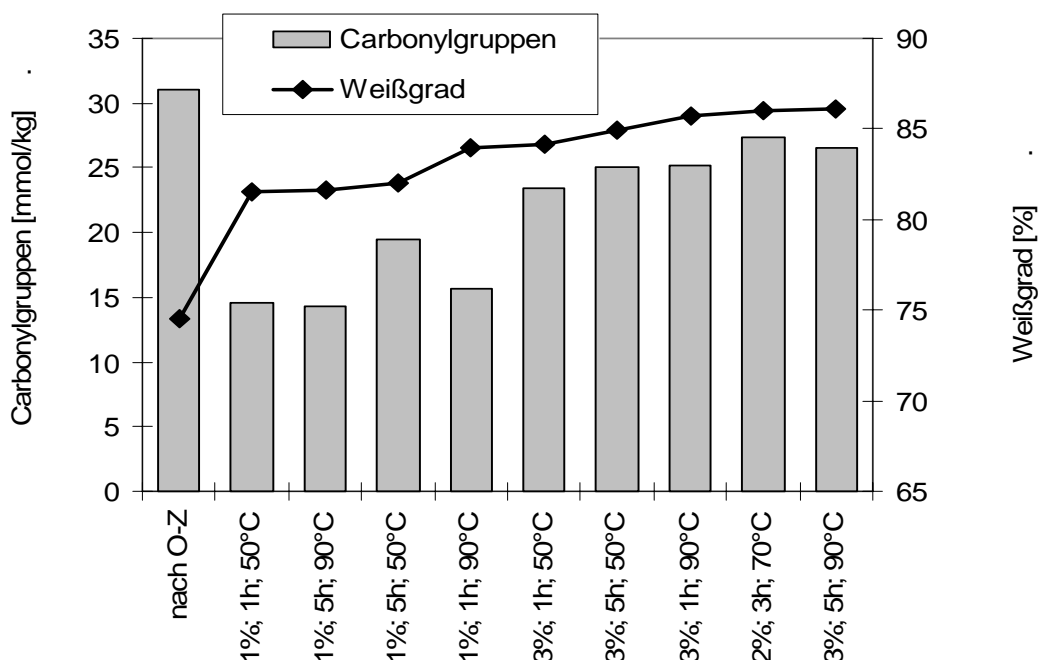


Abbildung 92: Zusammenhang zwischen der Anzahl an Carbonylgruppen und dem Weißgrad der Zellstoffe, welche mit einer O-Z-P-Sequenz gebleicht wurden.

Für das Erreichen eines möglichst hohen Endweißgrades der Zellstoffe muss also auch ein Anstieg der CO-Gruppen in Kauf genommen werden. Dies ist zunächst nicht zu erwarten, da die P-Stufe die Carbonylgruppen gerade in den chinoiden Systemen zerstören soll. Diese bekannte Reaktion wird aber offensichtlich durch die zusätzliche Bildung von Carbonylgruppen an den Polysacchariden überkompensiert.

5.1.2.4 Chlorstufe (C)

Aus den Reaktionsmöglichkeiten des Chlors wird deutlich, dass es neben den Substitutionsreaktionen auch zu Oxidationsreaktionen und einer Bildung von CO-Gruppen kommen kann. Die Oxidation der Aryl-Ether-Bindung wird dabei häufig von der Bildung chinoider Systeme begleitet. Die Entwicklung der Carbonylgruppen durch die C-E-Sequenz ist in Abbildung 93 dargestellt.

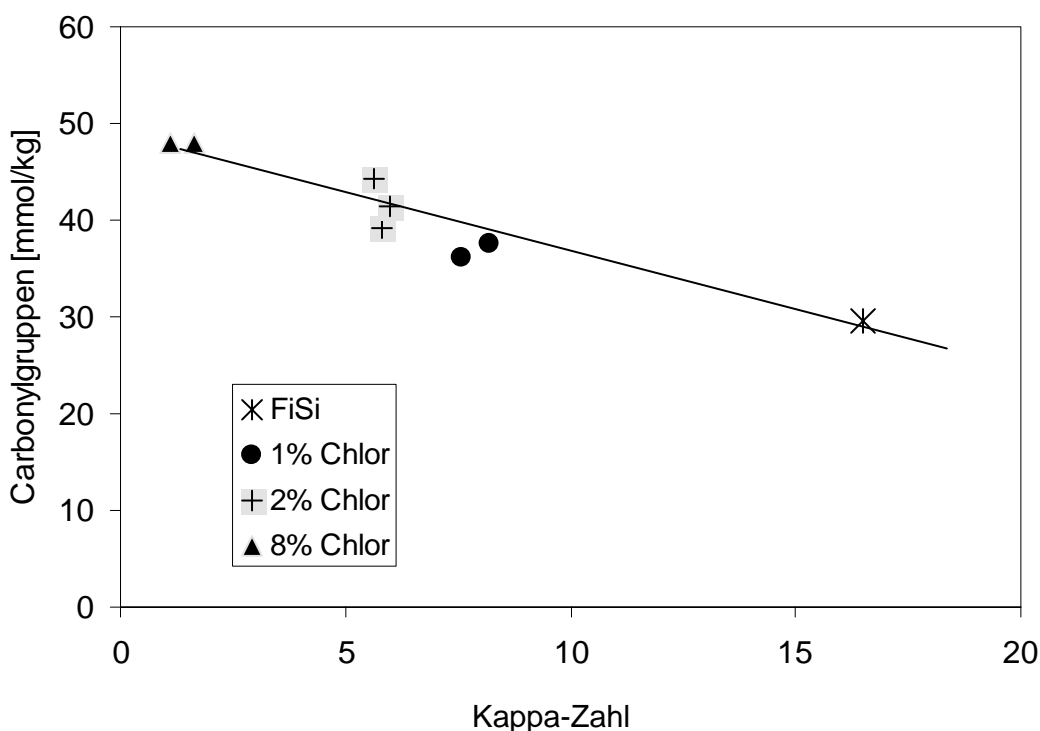


Abbildung 93: Verlauf der Carbonylgruppenentwicklung durch die Delignifizierung mit einer C-E-Sequenz.

Wie anzunehmen war, zeigt sich mit fortschreitender Delignifizierung in der C-E-Stufe ein Anstieg der Carbonylgruppen mit abnehmender Kappa-Zahl. Es liegt dabei ein linearer Zusammenhang zwischen der Delignifizierung und der Bildung an CO-Gruppen vor. Die damit verbundene Bildung der chromophoren Systeme ist auch visuell durch eine verstärkte Verfärbung zu erkennen.

5.1.2.5 Hypochloritstufe (H)

Da die C-E-Sequenz einen deutlichen Anstieg an CO-Gruppen in den Zellstoffen bewirkt, muss in der H-Stufe dafür gesorgt werden, dass eine effektive Entfernung dieser Gruppen eintritt. Um den Einfluss der Bleiche mit Hypochlorit auf die Anzahl der Carbonylgruppen darzustellen, sind in Abbildung 94 der Gehalt an CO-Gruppen und die Kappa-Zahl der Zellstoffe nach der Bleiche wiedergegeben.

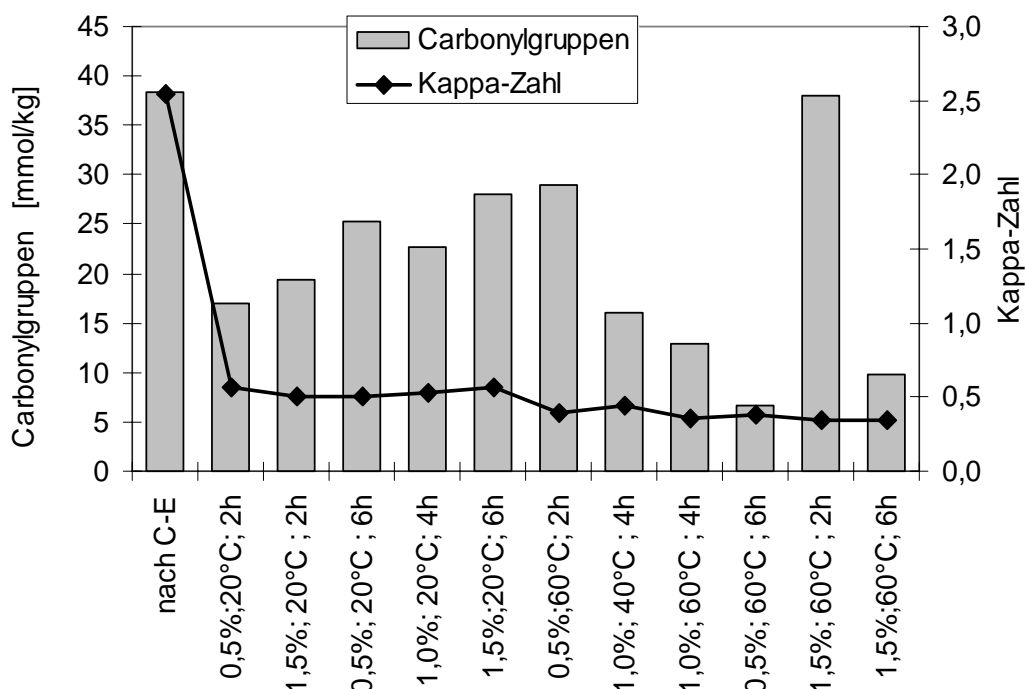


Abbildung 94: Anzahl der Carbonylgruppen und Kappa-Zahl von Zellstoffen nach der C-E-H-Bleiche.

Durch eine Behandlung der Zellstoffe, welche zuvor mit einer C-E-Sequenz delignifiziert wurden, mit Hypochlorit lässt sich die Anzahl an Carbonylgruppen unterschiedlich stark vermindern. Dabei spielt die Temperatur, unter der die Bleiche durchgeführt wurde, eine entscheidende Rolle. Wird die Hypochloritbleiche bei niedrigen Temperaturen (20°C) durchgeführt, so zeigt sich, dass die niedrigste Anzahl an CO-Gruppen in den Zellstoffen bereits nach einer Reaktionszeit von 2 h erreicht wird. Mit zunehmender Behandlungsdauer steigen die Fremdgruppen dann aber wieder an (vergl. Kap. 4.5.5). Bei den Versuchen, welche bei 20°C und 6h Reaktionsdauer behandelt wurden, ist diese verstärkte extraktive Wirkung im Faserinneren nicht festzustellen. Bei verlängerter Reaktionsdauer tritt dann noch eine zusätzliche Bildung von Carbonylgruppen an der Cellulose ein. Für die Bleichversuche, die bei hohen Temperaturen (60°C) durchgeführt wurden, zeigt sich dabei ein anderes Verhalten. Nach 2h Reaktionsdauer ist die Anzahl der Carbonylgruppen nur gering abgefallen. Erst nach einer längeren Reaktionsdauer von 6h ist ein deutlicher Abfall der Carbonylgruppenanzahl festzustellen. Zur Erklärung dieses Effektes müssten die möglichen einzeln ablaufenden Reaktionen gesondert betrachtet werden. Folgende die Anzahl der Carbonylgruppen beeinflussende Reaktionen kommen während der H-Stufe in Frage:

- Zerstörung von CO-Gruppen an den Ligninbausteinen
- Schädigung der Cellulose unter Generierung neuer CO-Gruppen

- Oxidation von CO-Gruppen zu COOH-Gruppen
- Austrag durch die erhöhte Löslichkeit durch gestiegenen COOH-Gruppengehalt

Für die Reaktion mit hohem Aktivchlorzusatz (1,5%) und hoher Temperatur (60°C) lässt sich die Entwicklung der CO-Gruppen folgendermaßen erklären. Bei einer Reaktionszeit von 2h werden gleichermaßen CO-Gruppen am Lignin vernichtet und CO-Gruppen an den cellulosischen Bestandteilen gebildet. Es kommt zu keiner Veränderung der Gesamtzahl an CO-Gruppen in den Zellstoffen. Bei längerer Reaktionsdauer werden diese CO-Gruppen intensiver zu COOH-Gruppen oxidiert und treten in der Bestimmung der CO-Gruppen nicht mehr auf. Dies wird auch durch die Anzahl der anionischen Gruppen (vergl. Kap. 4.5.4) bestätigt. Bei der Betrachtung der Entwicklung der CO-Gruppen in Verbindung mit dem erzielten Weißgrad (s. Abbildung 95) ist in der Tendenz ein größerer Weißgrad bei geringerer CO-Gruppenanzahl festzustellen.

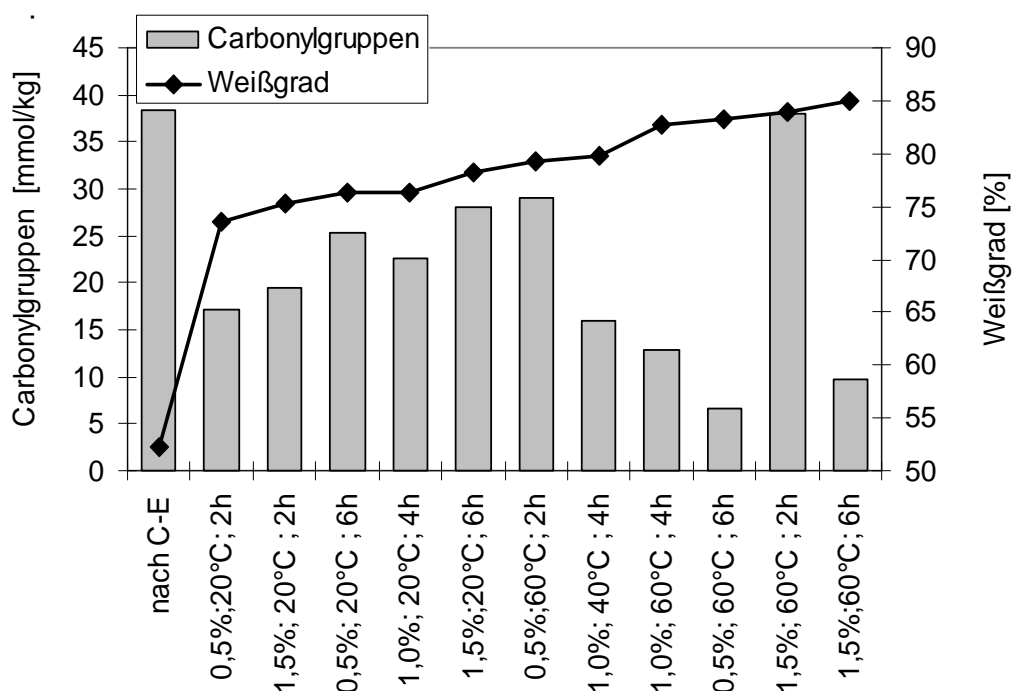


Abbildung 95: Entwicklung der CO-Gruppen und des Weißgrades von Zellstoffen nach einer C-E-H-Bleichsequenz.

Eine deutliche Ausnahme bildet dabei der Zellstoff, welcher bei 60°C, hohem Aktivchlorzusatz und kurzer Reaktionsdauer gebleicht wurde. Dort ist aufgrund von "aggressiven" Bedingungen und einer kurzen Reaktionszeit ein deutlicher Anstieg der CO-Gruppen festzustellen. Dies bestätigt ebenfalls die Vermutung, dass hier die CO-Gruppen an der Cellulose gebildet werden. Die CO-Gruppen, welche zur Bildung von chromophoren Gruppen benötigt werden, sind aber bereits entfernt und der Zellstoff

hat hier bereits einen hohen Weißgrad. Auch bei der Betrachtung der CO-Gruppen für die H-Stufe zeigt sich erneut, dass es äußerst wichtig ist, diese Reaktion unter gut „kontrollierten“ Reaktionsbedingungen durchzuführen.

5.1.2.6 Gesamtbetrachtung

Wie bei der Betrachtung der Carboxylgruppen in Kapitel 5.1.1.6 soll auch für die Carbonylgruppen eine Gesamtübersicht zur Beurteilung der Gesamtsequenzen gegeben werden (s. Abbildung 96).

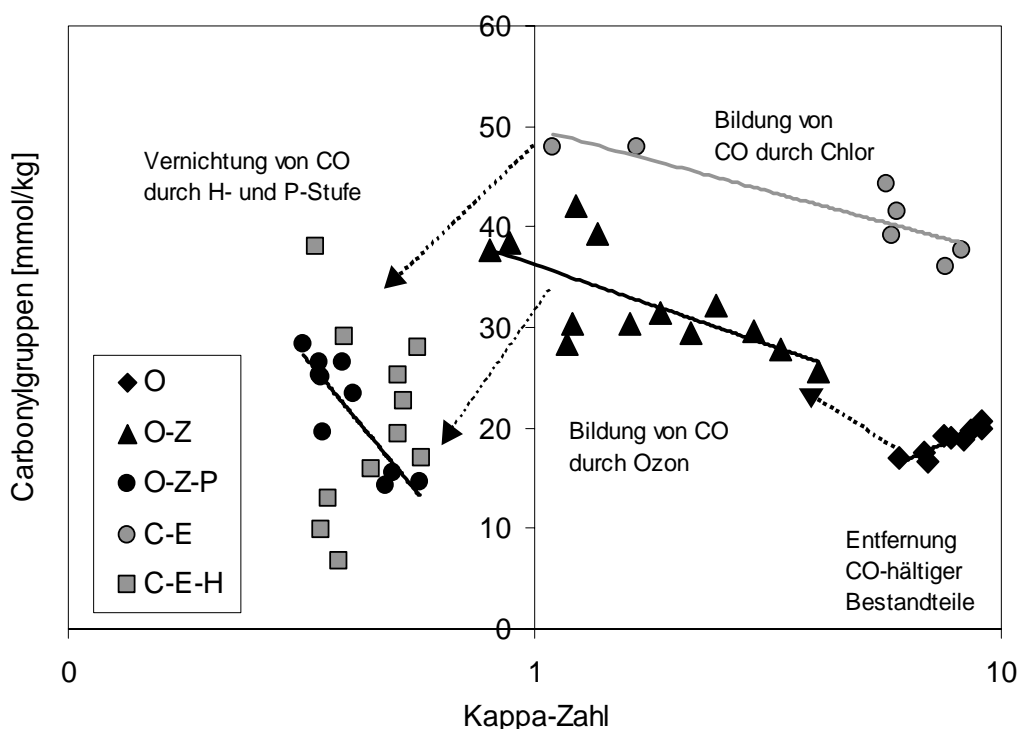


Abbildung 96: Überblick über die Entwicklung der Carbonylgruppen während der unterschiedlichen Bleichsequenzen.

Wie man sieht, führen die Vorbleichen (C-E-Sequenz und O-Z-Sequenz) zu einem Anstieg der Carbonylgruppen. Dabei kommt in der sauerstoffbasierenden Bleichsequenz dieser Anstieg ausschließlich durch die Behandlung mit Ozon zustande. Aus den oben genannten Gründen (Vergilbung) ist es wichtig, die Anzahl der CO-Gruppen in den endgebleichten Zellstoffen so niedrig wie möglich zu halten. Dazu sind die beiden letzten Stufen (H- und P-Stufe) gut geeignet. Zu einer effektiven Reduzierung muss dabei aber bei beiden Stufen auf eine Kontrolle der Bleichparameter geachtet werden. Den niedrigsten Gehalt weisen dabei Zellstoffe auf, die in der H-Stufe bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten gebleicht wurden. In Kap. 5.1.3.5 zeigt sich aber, dass gerade diese Zellstoffe während der Bleiche extrem stark belastet werden und einen deutlichen Verlust an Grenzviskositätszahl erleiden.

5.1.3 Grenzviskositätszahlen (GVZ)

Die Messung der Grenzviskositätszahl stellt eine gute Möglichkeit dar, Schädigungen an der Cellulose festzustellen. Anders als bei Kunststoffen beeinflusst die Kettenlänge der Moleküle bei Papier und anderen Vliesprodukten aus Zellstoff nicht entscheidend die mechanischen Festigkeiten. Dafür ist mehr die Faserstruktur als die chemische Struktur der Zellstoffe verantwortlich. Viel stärker wird die Alterungsstabilität durch eine Schädigung der Cellulose bestimmt. Zur Beurteilung des makromolekularen Abbaus durch die Bleiche wurden in dieser Arbeit die Grenzviskositätszahlen der Zellstoffe durch Lösen der Zellstoffe in $\text{EWNN}_{\text{mod (NaCl)}}$ und anschließender Kapillarviskosimetrie bestimmt.

5.1.3.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)

Durch eine Delignifizierung mit der alkalischen Sauerstoffstufe werden bis zu 50% des im Zellstoff vorhandenen Lignins entfernt. Wie bei der Chlorstufe soll dieser erste entfernende Schritt in der Bleichsequenz unter größtmöglicher Schonung des Fasermaterials durchgeführt werden. Zur Verdeutlichung einer eventuellen Schädigung der cellulosischen Bestandteile sind in Abbildung 97 die Grenzviskositätszahl gegen die Kappa-Zahl nach der O-Stufe aufgetragen.

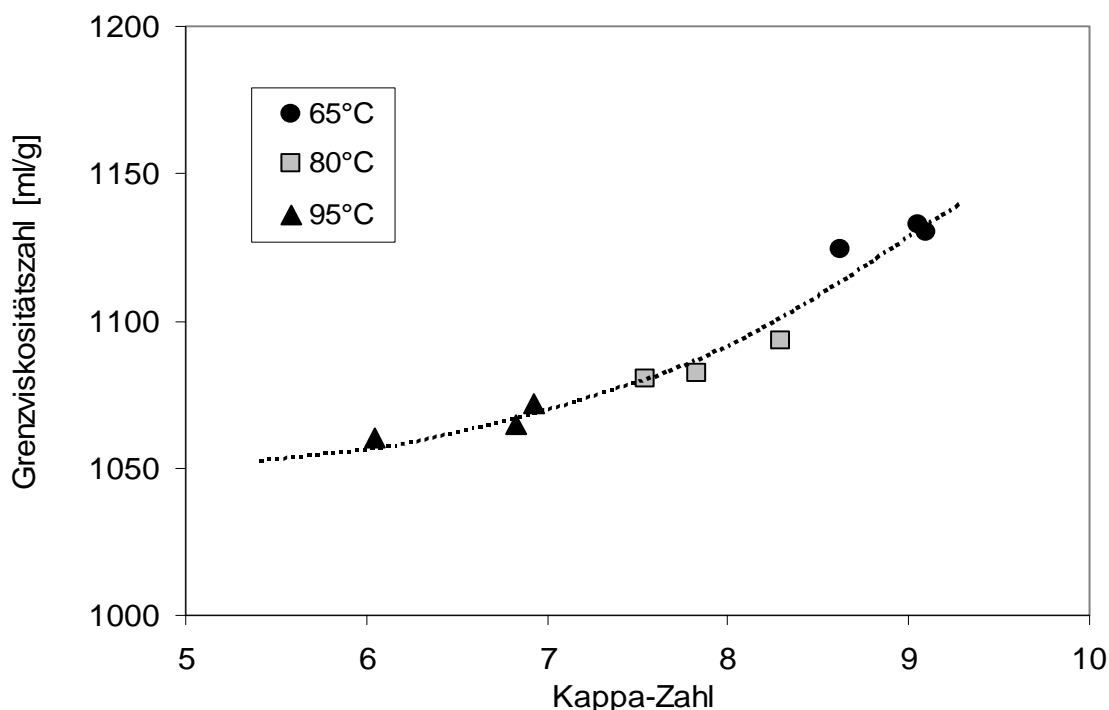


Abbildung 97: Entwicklung der Grenzviskositätszahlen nach Delignifizierung mittels einer alkalischen Sauerstoffstufe (Ausgangswerte für den ungebleichten Fichtesulfitzellstoff: Kappa-Zahl = 14,7 ; Ausgangs-Grenzviskositätszahl 1100 [ml/g]).

Aus dem Vergleich mit der Grenzviskositätszahl für den eingesetzten FiSi-Zellstoff geht hervor, dass in dem anfänglichen Bereich der Delignifizierung ein leichter Anstieg der Grenzviskositätszahlen erzielt wird. Dies lässt sich durch das Lösen von niedermolekularen Bestandteile aus den Zellstoffen erklären. Erst bei höheren Temperaturen kommt es dabei zu einer leichten Verringerung gegenüber dem Ausgangswert von 1100 ml/g. Für diese Abnahme können die, wenn auch nur in geringem Maße, anwesenden CO-Gruppen verantwortlich sein, die im alkalischen Medium eine potentielle Kettenspaltungsstelle darstellen. Dieser Sachverhalt steht auch im Einklang damit, dass die Anzahl an CO-Gruppen nach der Behandlung geringer ist als im unbehandelten Zellstoff (vergl. Kap. 5.1.2.1).

5.1.3.2 Ozonstufe (Z)

In Kap. 4.2.3 wurde bereits darauf hingewiesen, dass durch eine Ozonbehandlung die Grenzviskositätszahl stark beeinflusst wird. In Abbildung 98 ist die Entwicklung der Grenzviskositätszahl und der Kappa-Zahl nach der Bleiche mit Ozon dargestellt.

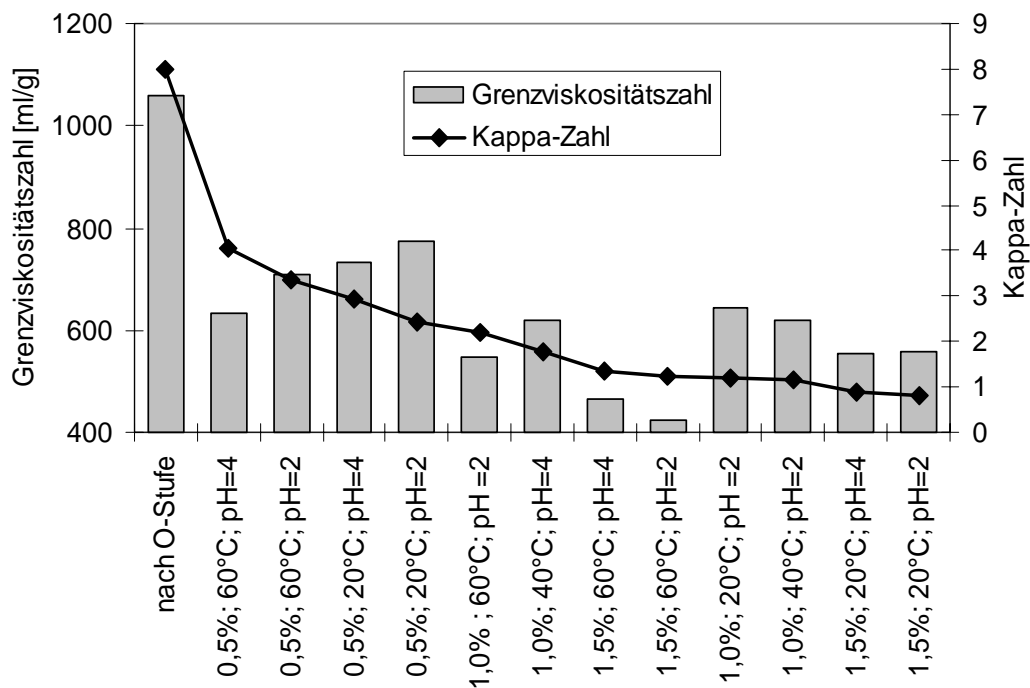


Abbildung 98: Gegenüberstellung der Kappa-Zahlen und der Grenzviskositätszahlen von Zellstoffen nach einer O-Z-Bleiche.

Generell lässt sich erkennen, dass sowohl die Kappa-Zahl als auch die Grenzviskositätszahl nach der Ozonbleiche erniedrigt werden. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen ist aber nicht zu erkennen. Durch die Ozonbehandlung wird neben GVZ und Kappa-Zahl gleichzeitig die Carbonylgruppenanzahl (vergl. Kap. 4.2.5) maßgeblich beeinflusst. In Abbildung 99 ist daher die Entwicklung der Grenzviskositätszahl der Entwicklung der CO-Gruppen gegenübergestellt.

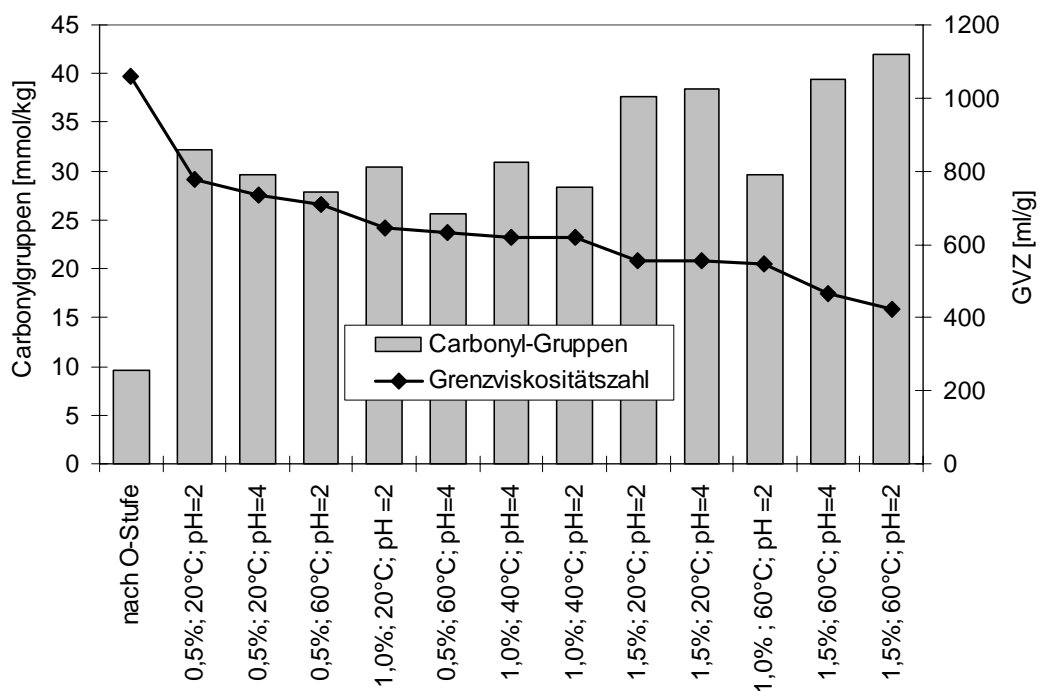


Abbildung 99: Entwicklung der Grenzviskositätszahlen nach Ozonbleichstufe in Abhängigkeit der zugesetzten Menge an Ozon.

Es zeigt sich, dass bei einem steigenden Anteil an CO-Gruppen in den Zellstoffen eine deutliche Abnahme der Grenzviskositätszahl festzustellen ist. Dabei ist dieser Abfall stärker, je mehr Ozon während der Bleiche eingesetzt wird. Weiterhin ist die unselektivere Reaktion (Cellulose vs. Lignin) des Ozons bei erhöhter Reaktionstemperatur festzustellen. Gründe für den Abfall der Grenzviskositätszahl könnte die hohe Anzahl an CO-Gruppen sein. Sie fungieren als potentielle Spaltungsstellen in den Cellulosen und machen sich durch eine Erniedrigung der Grenzviskositätszahl bemerkbar.

5.1.3.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)

Für die Untersuchungen der abschließende P-Stufe wurde ein Zellstoff eingesetzt, der nach der O-Z-Sequenz eine Grenzviskositätszahl von 645 ml/g aufwies. In Kap. 4.3.3 wurde bereits gezeigt, dass durch die durch die Endbleiche die GVZ nur noch unwesentlich beeinflusst wird. In Abbildung 100 werden die Grenzviskositätszahlen der Zellstoffe nach der O-Z-P-Sequenz den Kappa-Zahlen gegenübergestellt.

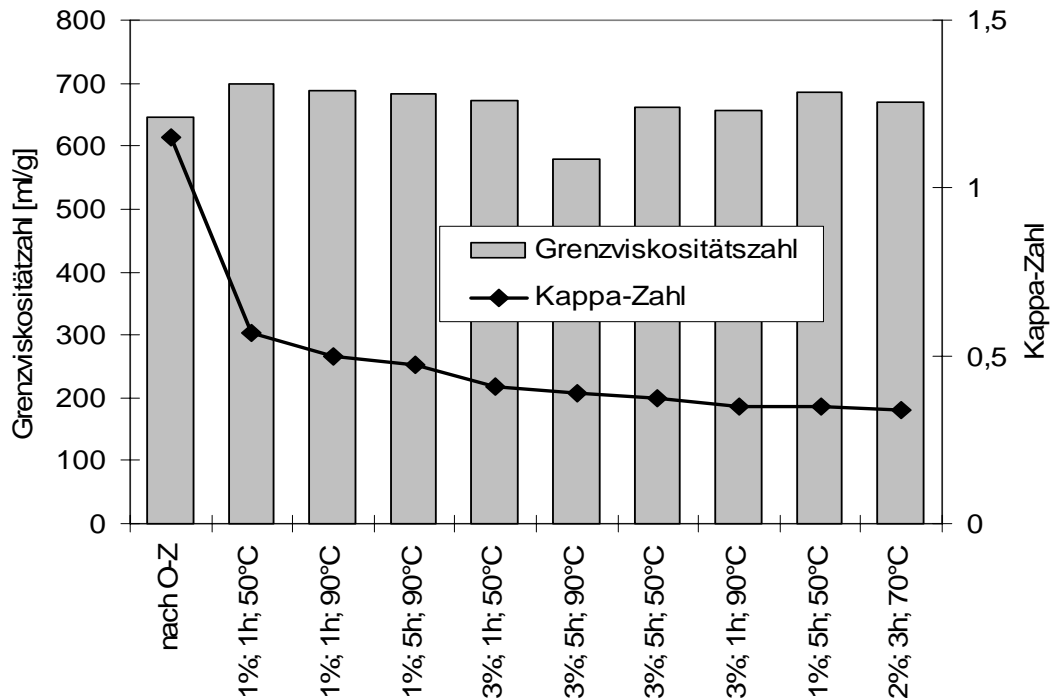


Abbildung 100: Gegenüberstellung der Grenzviskositätszahlen und der Kappa-Zahl der nach einer O-Z-P-Sequenz gebleichten Zellstoffe.

Obwohl die Gehalte an oxidierbaren Substanzen der Zellstoffe durch die P-Stufe noch einmal beträchtlich vermindert wurden (Kappa-Zahl), zeigen die Zellstoffe keinen drastischen Verlust an „Viskosität“. Der größte Verlust lässt sich bei dem Zellstoff feststellen, welcher unter den „schärfsten“ Bedingungen (3% Wasserstoffperoxid, 90°C) in der P-Stufe gebleicht wurde. Dieser ist aber verhältnismäßig gering. Es zeigt sich, dass selbst durch eine P-Stufe, welche unter aggressiven Bedingungen durchgeführt wird, keine bzw. nur eine geringe Veränderung der Kettenlängen der Cellulosen auftritt.

5.1.3.4 Chlorstufe (C)

Der große Vorteil der ersten Bleichstufe (C-E-Stufe) unter den chlorhaltigen Bleichmitteln ist bekanntlich die Entfernung großer Mengen an Lignin bei gleichzeitig hoher Schonung der Cellulosen in den Zellstoffen. In Abbildung 101 sind die Grenzviskositätszahlen und die Kappa-Zahlen nach der Delignifizierung mit elementarem Chlor dargestellt.

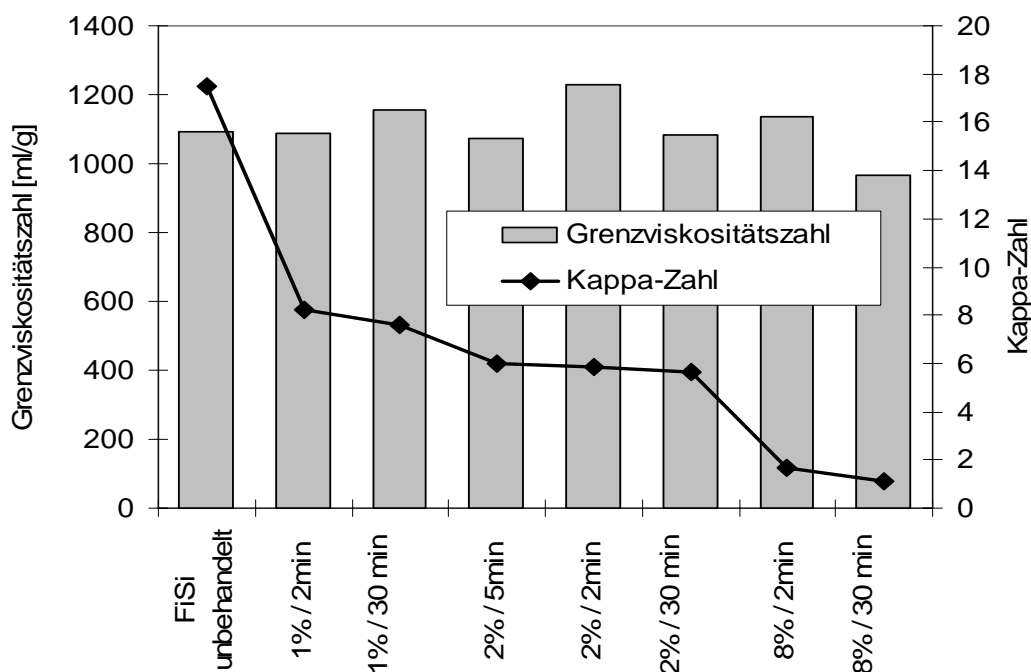


Abbildung 101: Verlauf der Grenzviskositätszahl und der Kappa-Zahlen nach einer Chlordelignifizierung mit anschließender alkalischer Extraktion.

Es ist zu erkennen, dass bei den Versuchen mit 2 und 8% ein leichter Viskositätsverlust von ca. 150ml/g eintritt, wenn die Reaktionszeit erhöht wird. Kurze Reaktionszeiten sind aber für eine effektive Bleiche nicht geeignet, weil sie für eine Egalisierung der Reaktionsmischung Zeit nicht ausreichen. Besteht während der Bleiche durch eine längere Reaktionsdauer die Möglichkeit, noch nicht verbrauchtes Chlor an Stellen zu transportieren, wo sich noch nicht umgesetztes Lignin befindet, kommt es zur stärkeren Fragmentierung des hochmolekularen Lignins. Gleichzeitig wird während der Chlorierung mit zunehmender Bleichdauer die Cellulose etwas geschädigt, was sich durch die sinkenden Viskositätswerte bemerkbar macht. Betrachtet man die Grenzviskositätszahlen und die CO-Gruppen (Kap. 5.1.2.4), ist auffällig, dass trotz des hohen CO-Gruppengehaltes kein starkes Absinken der Grenzviskositätszahlen eintritt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die CO-Gruppen nicht in der Cellulose befinden, sondern vermutlich in dem Restlignin generiert werden.

5.1.3.5 Hypochloritstufe (H)

In Abbildung 102 sind die Grenzviskositätszahlen der durch eine C-E-H-Sequenz gebleichten Zellstoffe und die entsprechenden Kappa-Zahlen aufgetragen.

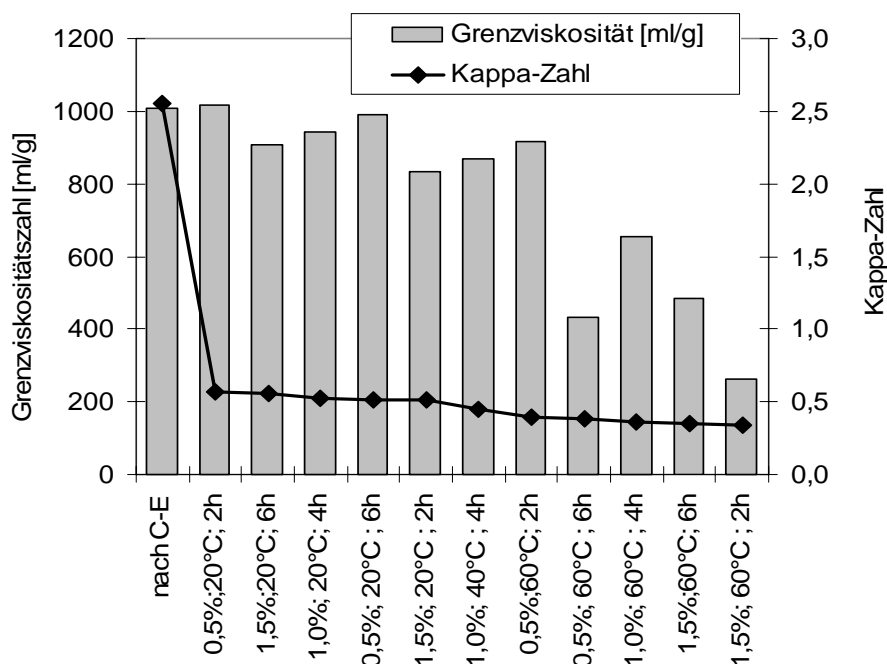


Abbildung 102: Abhängigkeit der Grenzviskositätszahlen in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer während der H-Stufe für unterschiedliche Reaktionstemperaturen und Bleichmittelzusätze.

Es zeigt sich, dass die Kappa-Zahl durch die H-Stufe noch einmal stark erniedrigt wird. Wird die Reaktion bei einer hohen Temperatur durchgeführt, so fällt die Grenzviskositätszahl auf ein Drittel des Ausgangswertes ab. Diese Abnahme lässt sich nur auf eine Schädigung der Cellulose zurückführen, was eventuell auch eine deutliche Verschlechterung der Weißgradstabilität nach sich ziehen müsste. Wie bei der Betrachtung der anionischen Gruppen und der Carbonylgruppen zeigt sich auch hier die Notwendigkeit einer genauen Kontrolle der Bleichparameter in dieser Stufe. Im Vergleich dazu ist die P-Stufe weitaus unempfindlicher gegen eine eventuelle „falsche“ Fahrweise im Bleichprozess.

5.1.3.6 Gesamtbetrachtung

Bei einer Gesamtbetrachtung (s. Abbildung 103) der Entwicklung der Grenzviskositätszahlen durch die unterschiedlichen Bleichstufen zeigt sich der deutlichste Vorteil der chlorhaltigen Bleiche.

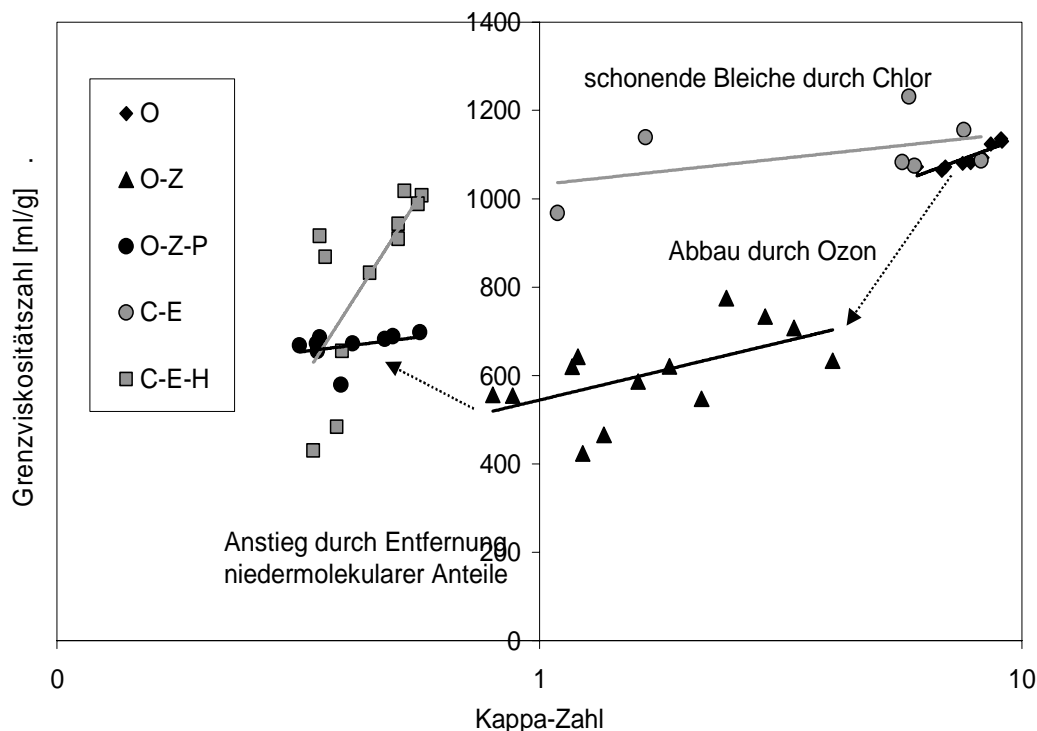


Abbildung 103: Gesamt Betrachtung der Grenzviskositätszahlen nach Bleichen mit einer C-E-H-Sequenz und mit einer O-Z-P-Sequenz.

Durch die stark ligninentfernende Behandlung mittels Chlor erfolgt kein übermäßiger Abbau der Cellulose. Somit lässt sich der größte Teil des Lignins aus den Zellstoffen ohne Schädigung der cellulosischen Bestandteile entfernen. Bei der Endbleiche mittels einer H-Stufe lassen sich diese hohen Grenzviskositätszahl-Werte erhalten. Dabei ist aber auf eine geeignete Wahl der Versuchsparameter zu achten. Sonst zeigt sich auch bei der H-Stufe, bedingt durch die geringe Selektivität des Hypochlorits, eine drastische Verringerung der Grenzviskositätszahl. Bei einer O-Z-P-Sequenz ist ein Abbau durch Ozon nicht zu vermeiden. Sowohl bei der Delignifizierung in der O-Stufe als auch bei der abschließenden P-Stufe sind dagegen nur geringe Veränderungen der Grenzviskositätszahlen zu erkennen. Dabei ist hervorzuheben, dass auch unter evtl. ungeeigneten Bleichbedingungen in der P-Stufe kein großer Abbau der Cellulose eintritt.

5.2 Korrelation der Messgrößen aus papiertechnischen Untersuchungen

Neben den chemischen Veränderungen, die an den Zellstoffe durch die Bleiche verursacht werden, sind die dadurch bedingten Veränderungen der papiertechnischen Eigenschaften von besonderem Interesse, insbesondere der durch die Bleiche erzielbare Gewinn an Weißgrad. Neben den zusätzlichen optischen Eigenschaften wie Opazität und Farbort werden auch die mechanischen Eigenschaften wie Reißlänge, Weiterreißarbeit, Durchreißfestigkeit, Berstdruck und

Falzfestigkeiten mehr oder weniger stark beeinflusst. Eine weitere Eigenschaft, die durch die Behandlung während der einzelnen Bleichsequenzen beeinflusst wird, ist die Mahlbarkeit der Zellstoffe. Für die Untersuchungen der papiertechnischen Eigenschaften wurden grundsätzlich Papiere mit einem Einsatz von 2,4g otro Zellstoff pro Blatt hergestellt. Zur Beurteilung der Papiereigenschaften werden die betrachteten Messwerte alle auf einen Mahlgrad von SR = 35 interpoliert. Dies ermöglicht eine vergleichende Untersuchung, da alle papiertechnischen Messwerte mehr oder weniger von dem Ausmaß der Mahlung abhängen.

5.2.1 Festigkeitseigenschaften (Reißlänge)

Neben den optischen Eigenschaften, welche während der Bleiche verbessert werden sollen, verändern sich die mechanischen Eigenschaften meistens in negativer Richtung. Dabei sollte das Ausmaß dieses Festigkeitsverlustes vor allem deswegen so gering wie möglich gehalten werden, damit es bei der späteren Verwendung des Zellstoffes auf einer Papiermaschine oder in Druckmaschinen nicht zu unerwünschten Abrissen kommt. Um die Festigkeitseigenschaften zu untersuchen, wird in dieser Arbeit die Reißlänge diskutiert.

5.2.1.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)

Die Reißlänge für den ungebleichten Fichtensulfitzellstoff beträgt 7,55km. Durch die Behandlung der Zellstoffe in der O-Stufe kommt es zu einem relativ starken Abfall der Reißlänge in der Größenordnung von 1,5 bis 2km.

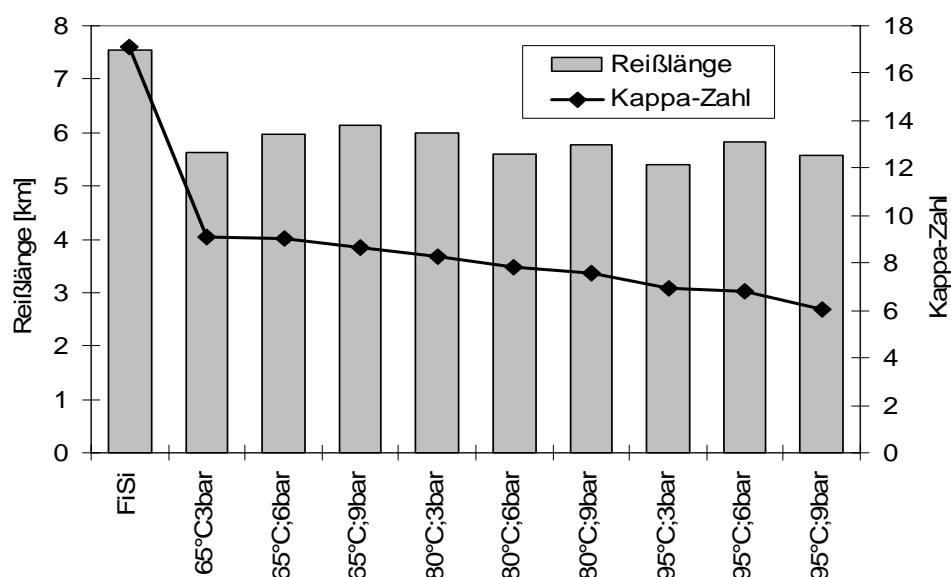


Abbildung 104: Reißlängen und Kappa-Zahl nach alkalischer Sauerstoffstufe (die Werte wurden dabei auf einen Mahlgrad von 35 SR interpoliert).

Bei dem Abfall der Reißlänge ist keine Abhängigkeit von Reaktionsdruck oder der Reaktionstemperatur zu erkennen. Eine Ursache dieses deutlichen Abfalls der statischen Festigkeiten könnte ein Austrag von Polyosen (Hemicellulosen) und Feinstoff aus den Zellstoffen sein. Diese Polyosen tragen durch ihr hohes Bindungspotential stark zur Erhaltung der Festigkeitseigenschaften bei⁸⁴. Wird der Anteil an diesen Polyosen in den Außenschichten der Faserwand durch eine Behandlung der Zellstoffe im alkalischen Medium geringer⁸⁵, so hat dies natürlich einen negativen Einfluss auf die Festigkeit. Die Reißlänge wird aber auch durch die Einzelfaserfestigkeit mitbestimmt. Eine Schädigung der cellulosischen Bestandteile würde diese Einzelfaserfestigkeit negativ beeinflussen. Aus Kap. 5.1.3.1 ist aber ersichtlich, dass sich die Grenzviskositätszahl nur gering ändert und somit nicht für den großen Verlust an Festigkeit verantwortlich sein kann.

5.2.1.2 Ozonstufe (Z)

Bei der Betrachtung der Viskositäten der Zellstoffe ergab sich, dass die Zellstoffe durch Ozon einen drastischen Einbruch erleiden. Welche Auswirkungen diese Änderungen der chemischen Struktur der Cellulose auf die mechanischen Festigkeiten der Zellstoffblätter haben, ist dadurch jedoch nicht genau voraussagbar. Aus diesem Grund sind in Abbildung 105 die Reißlängen und die Grenzviskositätszahlen der mit einer O-Z-Sequenz gebleichten Zellstoffe abgebildet.

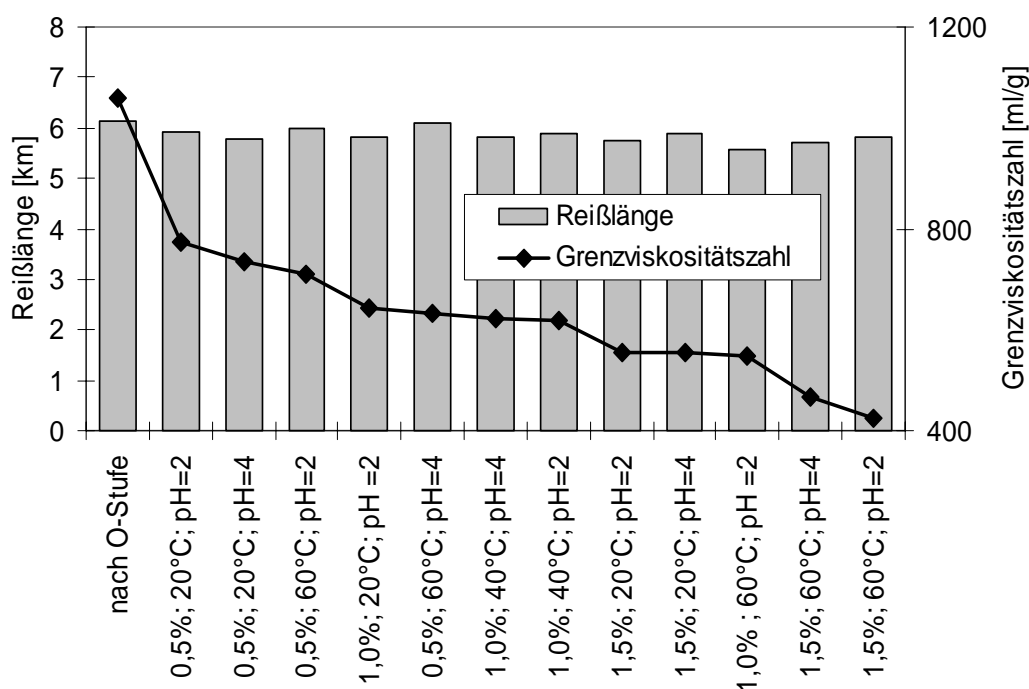


Abbildung 105: Reißlänge und Grenzviskositätszahlen der Zellstoffe, welche mit einer O-Z-Sequenz unter Variation von Ozonzusatz, Reaktionstemperatur und pH-Wert gebleicht wurden.

Ausgehend von einer Reißlänge von 6,0 km nach der O-Stufe ergibt sich keine drastische Änderung der Festigkeiten der Faserstoffe. Die Zellstoffe zeigen dabei aber einen deutlichen Abfall in ihren Grenzviskositätszahlen. Ein Zusammenhang zwischen Grenzviskositätszahl und Reißlänge ist nicht festzustellen.

5.2.1.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)

Die Zellstoffe sind nach den Behandlungen in der O- und Z-Stufe relativ stark belastet worden. Dadurch muss bei der abschließenden Stufe auf eine möglichst geringe Schädigung der Fasern geachtet werden. In Abbildung 106 sind die Reißlängen und die Weißgrade der Zellstoffe nach der P-Stufe abgebildet.

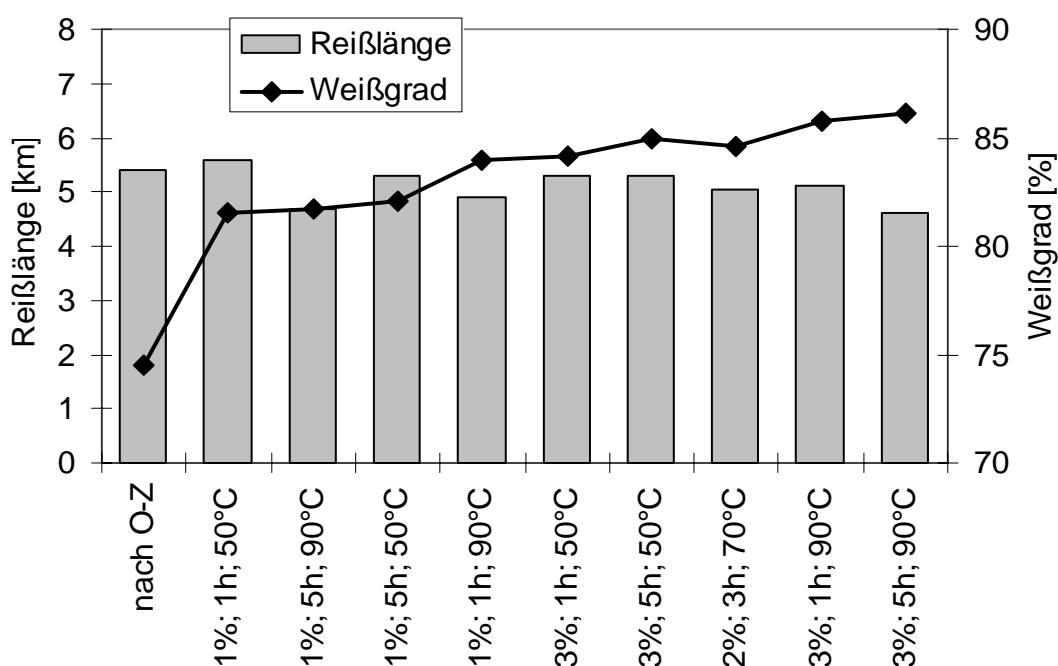


Abbildung 106: Entwicklung der Reißlängen und des Weißgrades durch die Bleiche mit Wasserstoffperoxid.

Durch die P-Stufe werden die Zellstofffasern einer erneuten Belastung unterzogen. Dabei reduzieren sich aber die Reißlängen nur unwesentlich. Der Abfall der Reißlänge von 5,4 km (nach O-Z-Sequenz) für die bei 50°C gebleichten Zellstoffe liegt mit 0,6 km noch in einem vertretbaren Maß. Werden die Zellstoffe jedoch bei 90°C behandelt, so fällt die Reißlänge maximal um 0,8km ab. Die unter diesen drastischen Bedingungen auftretende erhöhte Schädigung der Fasern wirkt sich bereits auf die mechanische Festigkeit des Blattes aus.

5.2.1.4 Chlorstufe (C)

Die Delignifizierung mit Chlor ist als äußerst schonend wirkend bekannt. Dies wird auch aus der Abbildung 107, in der die Reißlängen und die Kappa-Zahl abgebildet sind, deutlich.

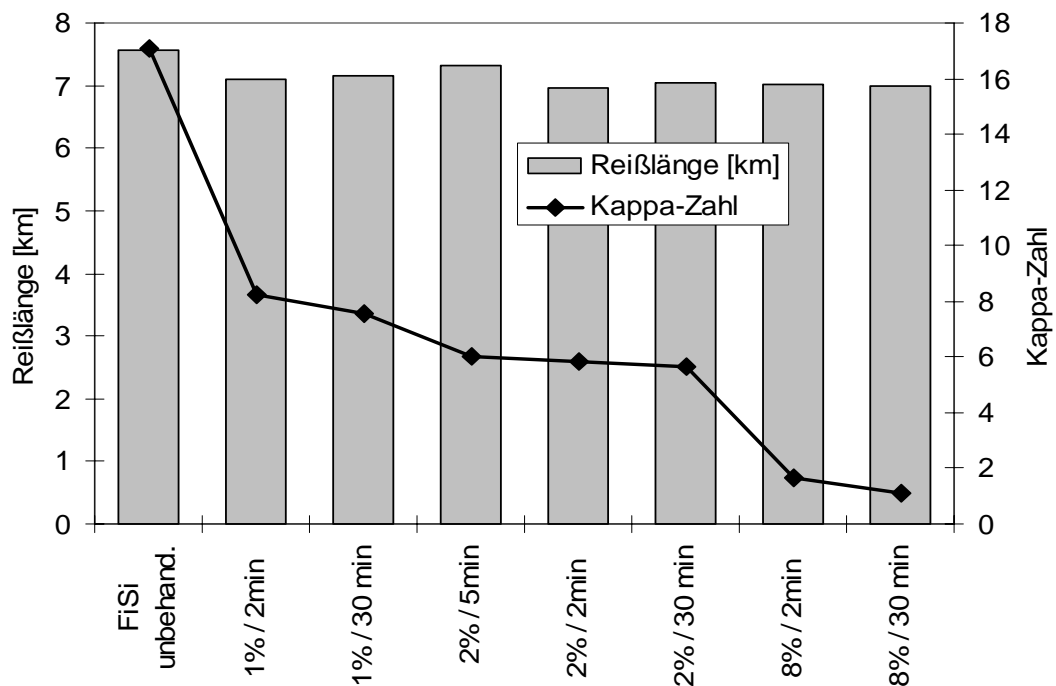


Abbildung 107: Entwicklung der Reißlänge und der Kappa-Zahl von Zellstoffen, welche nach einer C-E-Sequenz unter Variation der zugesetzten Menge an Chlor und der Reaktionszeit delignifiziert wurden.

Aus dem Diagramm ist der große Vorteil der Chlordelignifizierung im Gegensatz zu allen anderen Bleichstufe ersichtlich. Die Zellstoffe verlieren zwar ca. 0,3 bis 0,6km an Reißlänge, zeigen aber mit Abstand immer noch die besten Festigkeiten bei gleichzeitig hoher Kappa-Zahlreduzierung.

5.2.1.5 Hypochloritstufe (H)

Dank der schonenden Vorbleiche mit der C-E-Sequenz besitzen die Zellstoffe noch fast die Festigkeit des ungebleichten Zellstoffes. Der Zellstoff nach der C-E-Sequenz besitzt eine Reißlänge von 6,8 km. In Abbildung 108 sind die Reißlängen der endgebleichten Zellstoffe nach einer C-E-H-Sequenz und die zugehörigen Kappa-Zahlen abgebildet.

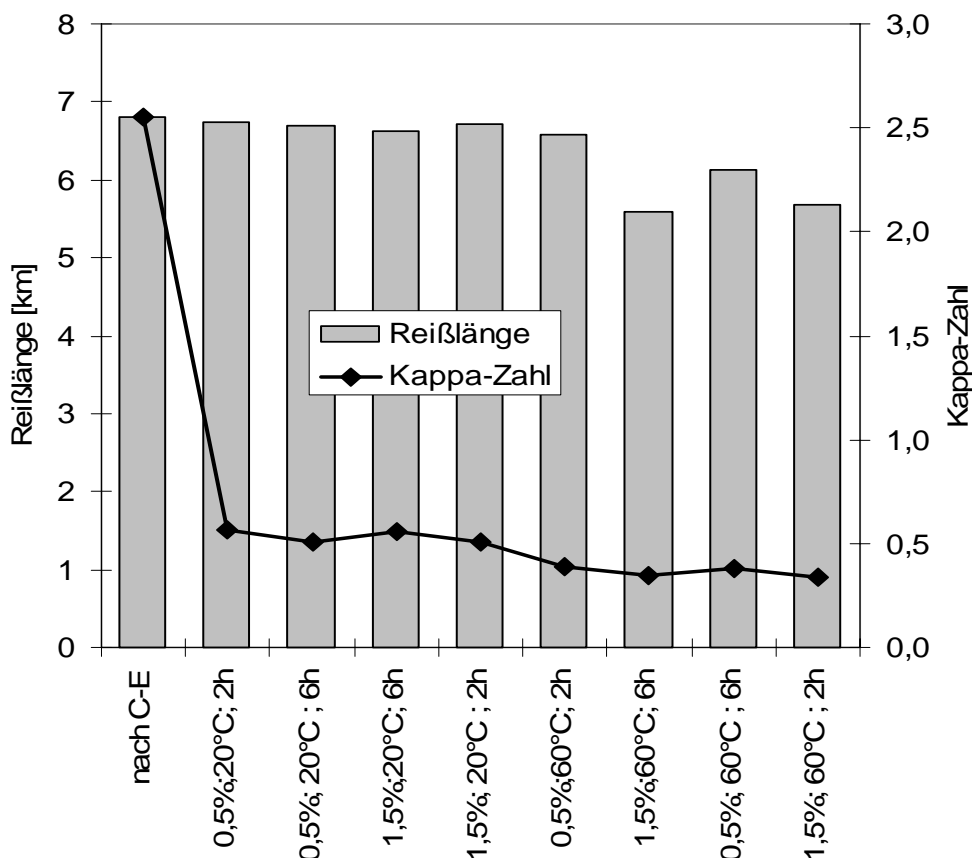


Abbildung 108: Auftragung der Reißlängen und der Kappa-Zahl nach einer Bleiche mit einer C-E-H-Sequenz unter Variation des aktiven Chlorzusatzes und der Reaktionszeit.

Es ist zu erkennen, dass die Zellstofffestigkeiten bei Faserstoffen, bei denen die H-Stufe bei einer Reaktionstemperatur von 20°C durchgeführt wurde, nur gering abfallen und auf einem vergleichbarem Niveau liegen. Wird die Bleiche bei höheren Temperaturen durchgeführt, so verschlechtert sich die Festigkeit aber erheblich. Die Zellstoffe verlieren dabei im Extremfall bis zu 1,5 km an Reißlänge. Ausschließlich beim Zellstoff, welcher unter „milden“ Bedingungen mit 0,5% Hypochlorit und 2 h Reaktionsdauer gebleicht wurde, zeigt sich keine Temperaturabhängigkeit. Für dieses Verhalten der Zellstoffe können mehrere Gründe verantwortlich gemacht werden. Zum einen werden die Faserstoffe durch die nicht allein auf das Lignin beschränkte Selektivität des Bleichmittels stark geschädigt. Dies wurde bereits bei der Betrachtung der Carboxylgruppen (Kap. 5.1.1.5) und der Grenzviskositäten (Kap. 5.1.3.5) deutlich. Einen weiteren Effekt hat aber hier ebenso der Verlust an Polyosen in den Zellstoffen. Auch die Quelfähigkeit der Zellstoffe könnte durch die alkalische Behandlung bei höherer Temperatur ansteigen und die Fasern dadurch während der Mahlung stärker geschädigt werden.

5.2.1.6 Zusammenfassung der Reißlängenveränderungen

In der Abbildung 109 sind die Veränderungen der statischen Festigkeiten für die einzelnen Bleichsequenzen zusammengefasst. Der mit den verschiedenen Bleichsequenzen erzielte Gewinn an Weiße ist vergleichbar. Dabei wurden alle Reißlängen für eine Bleichsequenz arithmetisch gemittelt. Die kleinen Balken geben dabei die maximalen und minimalen Werte an, so dass die Spannweite der Reißlänge durch die jeweilige Behandlung deutlich wird.

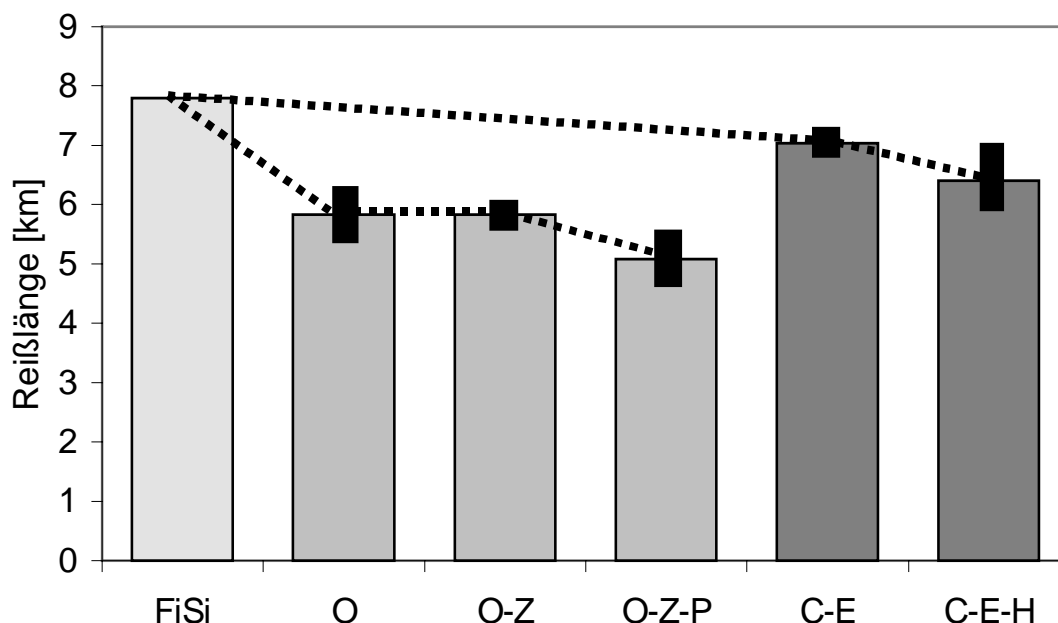


Abbildung 109: Zusammenfassende Betrachtung der Reißlängen nach den jeweiligen Bleichsequenzen.

Aus dem Diagramm ist der deutliche Vorteil der Bleiche mit chlorhaltigen Verbindungen zu erkennen. Dabei ist zu sehen, dass der größte Verlust der Reißlänge auf der Seite der sauerstoffhaltigen Bleichsequenzen bereits durch die O-Stufe stattfindet. Die Z-Stufe wirkt sich dabei nur unwesentlich auf diese Festigkeitseigenschaft aus. Vergleicht man die endgebleichten Zellstoffe miteinander, so ergibt sich auf Seiten der O-Z-P-Sequenz ein Abfall auf ca. 65% des Ausgangswertes. Bei der C-E-H-Sequenz beträgt dieser Abfall nur etwa die Hälfte auf 82% der Ausgangsreißlänge.

5.2.2 Optische Eigenschaften

Das Ziel der Bleiche ist eine Verbesserung der optischen Eigenschaften. Daher kommt den optischen Werten, welche durch die Bleiche beeinflusst werden, gegenüber den mechanischen Festigkeitswerten die größere Bedeutung zu. Eine umfassende Beurteilung von Bleichergebnissen kann aber nur durch eine kombinierte Betrachtung sowohl von optischen als auch der Festigkeitseigenschaften erfolgen.

Neben der gewünschten Erhöhung des Weißgrades und der Verschiebung der optischen Werte (L^* , a^* und b^* -Werte) in Richtung des Unbuntpunktes wird durch die Bleiche die Opazität meist negativ beeinflusst. Weiterhin hat das Altern der Zellstoffe auf mechanische und optische Eigenschaften einen negativen Einfluss. In dieser Arbeit wird hinsichtlich der Alterung nur die Veränderung der optischen Eigenschaften betrachtet.

5.2.2.1 Weißgrad

Unter den optischen Eigenschaften von Papier stellt die Weiße die wichtigste Messgröße dar. Zur Weißgradsteigerung werden in steigendem Maße auch Füllstoffe, Pigmente und optische Aufheller eingesetzt. Durch den Einsatz von optischen Aufhellern, meist auf Basis von Stilbenderivaten⁸⁶, werden dabei auch Weißgrade erzielt, die höher sind als die durch den Weißstandard (BaSO_4)⁸⁷ festgelegten 100%.

Durch die Bleiche werden aber meist nur Weißgrade um 90% für den Faserstoff erreicht. Für die Qualität der hochweißen Papiere ist jedoch die „Grundweiße“ des eingesetzten Fasermaterials von großer Bedeutung, da durch sie der Endweißgrad maßgeblich mitbestimmt wird.

Für die Weißgradmessung wurden die Laborblätter bei drei unterschiedlichen Mahlgraden mit einem Photometer (ELREPHO 2000) vermessen und die Werte auf einen Wert von 35 SR interpoliert.

5.2.2.1.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)

Die Sauerstoffstufe als erste Bleichstufe hat nicht die primäre Aufgabe, den Weißgrad zu erhöhen. Vielmehr soll in dieser Bleichstufe ein möglichst großer Anteil des Restlignins aus dem Zellstoff entfernt werden. In den Bleichsequenzen mit chlorhaltigen Bleichmitteln wird diese Delignifizierung ebenfalls in der ersten Stufe mit elementarem Chlor erreicht. Da bei der alkalischen Sauerstoffstufe NaOH in einer Menge von 2 Gew.-%/otro Zellstoff eingesetzt wird, ist eine „Alkalivergilbung“ des Faserstoffes nicht auszuschließen. Wie sich der Weißgrad in der Sauerstoffstufe in

Abhängigkeit von Druck und Reaktionstemperatur verändert, ist in Abbildung 110 wiedergegeben.

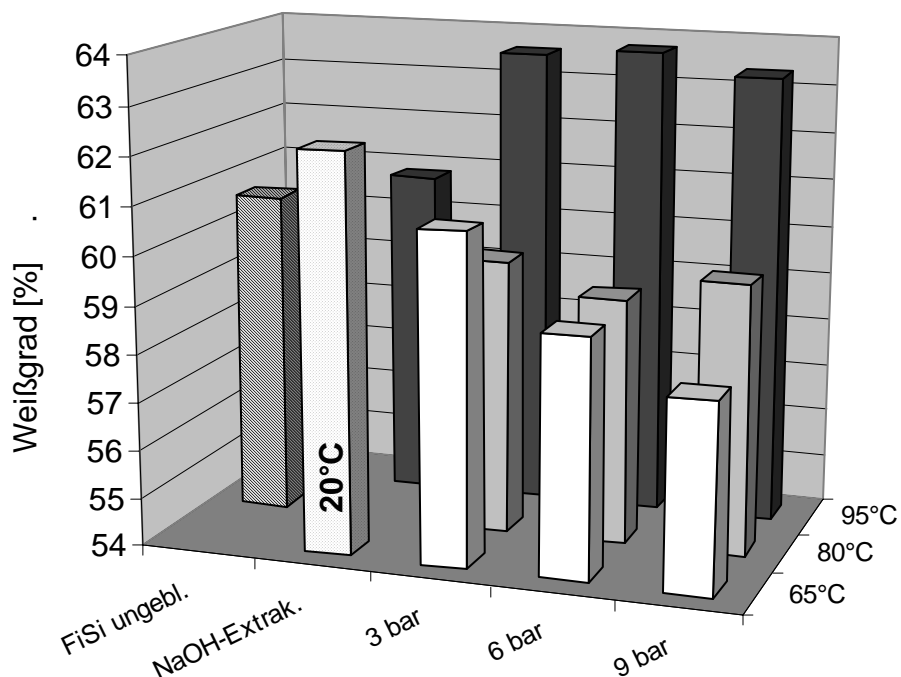


Abbildung 110: Entwicklung des Weißgrades in Abhängigkeit von der Temperatur und des Druckes bei der Delignifizierung in einer alkalischen Sauerstoffstufe (Ausgangszellstoff: 60,7%).

Der ungebleichte Fichtensulfitzellstoff, welcher als Ausgangsfaserstoff zur Verfügung stand, hat einen Weißgrad von 60,7%. Wird die O-Stufe in Bereichen niedriger Temperaturen von 65 und 80°C durchgeführt, ist eine geringe Verschlechterung des Weißgrades festzustellen. Erst bei einer stark erhöhten Reaktionstemperatur von 95°C ist mit zunehmender Delignifizierung auch ein geringer Anstieg des Weißgrades zu registrieren. Dabei ist dieser Verlauf weitgehend druckunabhängig. Wird die Reaktion unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt, so tritt keine Veränderung des Weißgrades ein. Es ist zu erkennen, dass zur Aktivierung des Sauerstoffes eine höhere Temperatur erforderlich ist.

5.2.2.1.2 Ozonstufe (Z)

Das Lignin ist mit seinen chromophoren Gruppen die Hauptquelle von gefärbten Substanzen in Zellstoffen. Sowohl durch das Vorkommen von konjugierten Doppelbindungen in den Chromophoren als auch durch die aromatische Struktur ist das Lignin besonders geeignet, mit Ozon zu reagieren. Aus diesen Gründen stellt das Ozon ein geeignetes Oxidationsmittel dar, welches einem Zellstoff mit einem relativ niedrigen Ligningehalt einen deutlichen Weißgradanstieg verleihen kann. In der

Abbildung 111 sind der erzielte Weißgrad der Zellstoffe nach der Z-Stufe gegen die zugehörige Kappa-Zahl aufgetragen. Dabei wurden die Parameter pH-Wert (2 und 4), die Reaktionstemperatur (20, 40 und 60°C) und die Ozonmenge (0,5; 1,0 und 1,5 Gew.-%/otro Zellstoff) variiert.

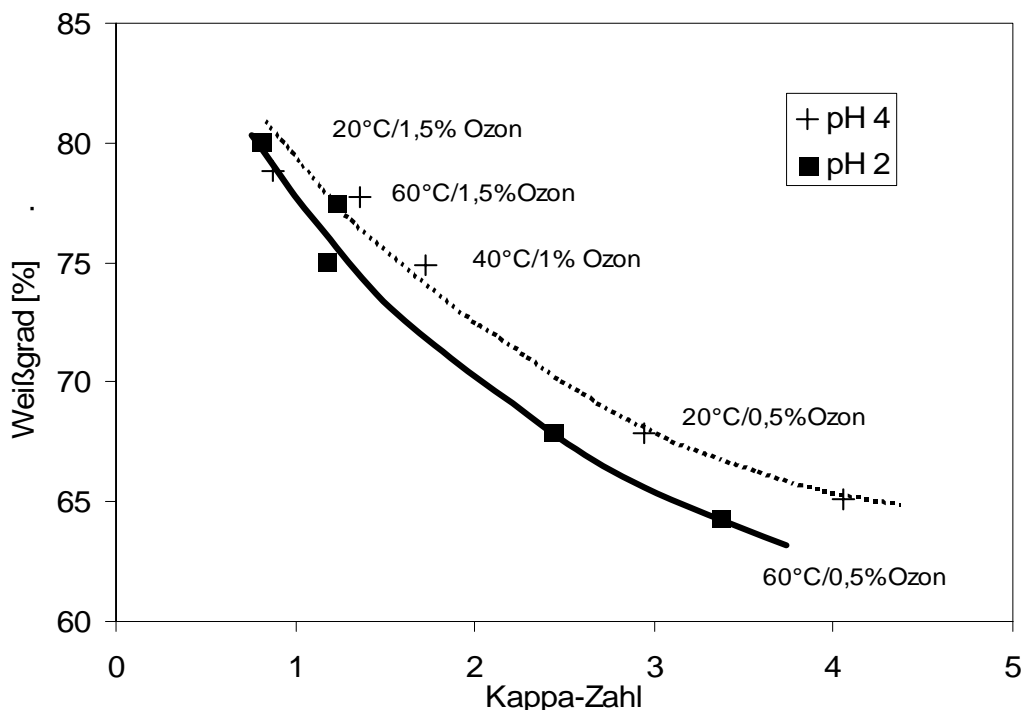


Abbildung 111: Auftragung des Weißgrades von Zellstoffen nach einer O-Z-Sequenz gegen die entsprechenden Kappa-Zahlen unter Variation des pH-Wertes, der Ozonmenge und der Reaktionstemperatur (der Ausgangszellstoff nach O-Stufe besitzt eine Kappa-Zahl von 8,7 und einen Weißgrad von 55,9%).

Der pH-Wert, der vor der Bleiche eingestellt wurde, hat keinen direkten Einfluss auf die Entwicklung des Weißgrades. Bei niedrigem Ozoneinsatz (0,5 und 1%/otro Zellstoff) spielt der pH-Wert ausschließlich für die Änderung der Kappa-Zahl eine Rolle. Der Weißgrad wird bei diesen Bedingungen durch die Ozonbehandlung kaum verändert. Die Chromophoren, die bei 457nm Strahlung absorbieren, werden vernichtet, unabhängig davon welcher pH-Wert vor der Bleiche eingestellt wurde. Der pH-Wert stellt somit nur einen Parameter dar, der den Angriff auf oxidierbare Substanzen regelt, welche die Kappa-Zahl beeinflussen. Bei niedrigeren pH-Werten werden durch das Ozon also im Verhältnis mehr photoinaktive Gruppen oxidiert als Chromophore.

Bei den mit hohen Ozonkonzentrationen gebleichten Zellstoffen ist nur mehr eine geringe Abhängigkeit vom pH-Wert für die Entwicklung der Kappa-Zahl und des Weißgrades festzustellen. Ein Erklärung könnte durch die Hexenuronsäuren gegeben

werden. Hexenuronsäuren lassen sich durch Kaliumpermanganat oxidieren und führen während der Kappa-Zahl-Bestimmung zu einem erhöhten Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung. Man kann davon ausgehen, dass pro 10mmol/kg Hexenuronsäure eine Erhöhung der Kappa-Zahl von 0,84-0,86 Einheiten gefunden wird. Bei einem pH-Wert=4 werden die cellulosischen Bestandteile unzureichend geschützt, sodass es zur Bildung dieser Hexenuronsäuren kommt. Wird der Ozonzusatz nun gesteigert, kann es sein, dass unabhängig vom pH-Wert Cellulosen angegriffen werden und somit sich die Kappa-Zahl erhöht.

5.2.2.1.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)

Um einen möglichst hohen Endweißgrad und eine hohe Weißgradstabilität zu erzielen, ist es notwendig, nach einer Delignifizierung mit einer O-Z-Sequenz eine Bleichstufe mit Wasserstoffperoxid anzuschließen. Um zu erkennen, welchen Einfluss die Verringerung der Kappa-Zahl auf die Weißgradentwicklung hat, sind in Abbildung 112 die durch eine Peroxidbleichstufe erzielten Weißgrade gegen die jeweiligen Kappa-Zahlen aufgetragen.

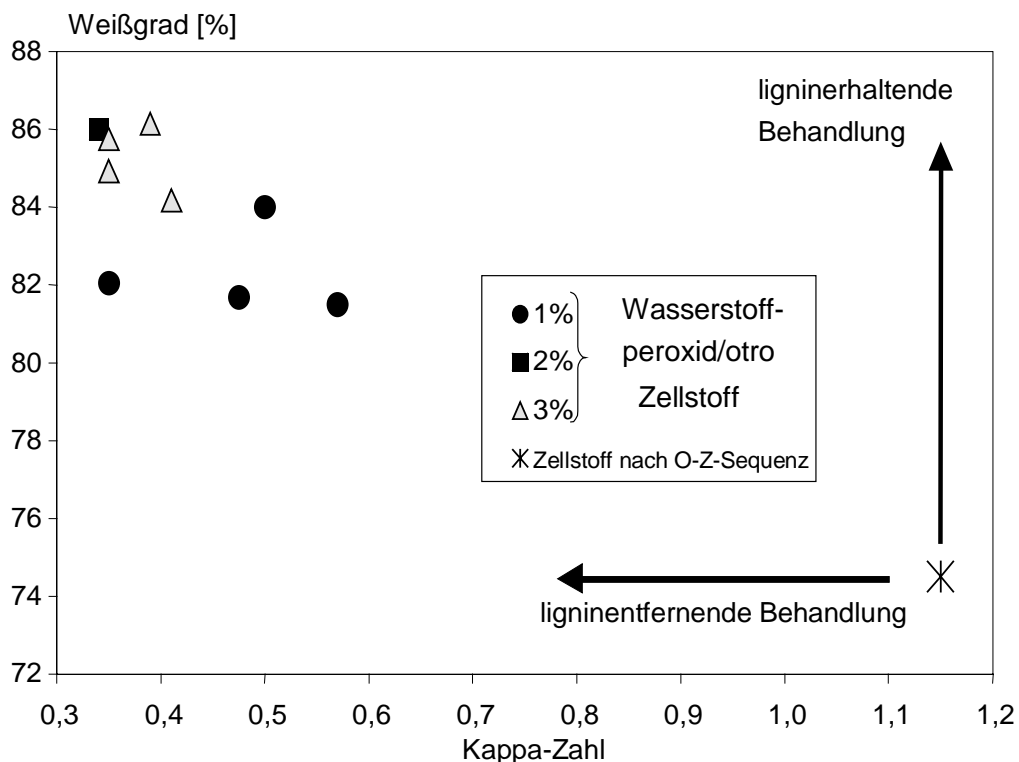


Abbildung 112: Zusammenhang des Weißgrades mit Abnahme der Kappa-Zahl durch die Bleiche mit Wasserstoffperoxid (Ausgangszellstoff: mit O-Z-Sequenz gebleichter Zellstoff mit einer Kappa-Zahl von 1,15 und einem Weißgrad von 74,5%).

Die Absenkung der Kappa-Zahl kann formal als eine ligninentfernende Behandlung der Zellstoffe betrachtet werden. Analog lässt sich die Steigerung des Weißgrads bei gleicher Kappa-Zahl als ein ligninerhaltender Vorgang beschreiben. In der Abbildung 112 sind diese beiden Behandlungsarten durch Pfeile symbolisiert. In der Gesamtbetrachtung der P-Stufe ist auffällig, dass die Bleichstufen, welche mit 1% Wasserstoffperoxid durchgeführt wurden, dabei stärker ligninentfernend wirken. Die Kappa-Zahl wird hier stark erniedrigt. Gleichzeitig wird der Weißgrad aber nicht auf das Niveau eines hochweißen Zellstoffes (88-90%) gebracht, weil die Chromophore des Lignins nicht wirksam genug zerstört werden. Wird die Bleiche aber mit höheren Zusätzen an Peroxid betrieben, so ist der Weißgradgewinn bei gleichzeitiger Reduzierung der Kappa-Zahl größer und man kann dann von einer stärkeren ligninerhaltenden Wirkung bei erhöhtem Peroxideinsatz sprechen.

Zusammenfassend wird also der erste Teil des Bleichvorgangs zur Ligninentfernung und der letzte Teil des Bleichvorgangs zur Weißgraderhöhung genutzt. Ein zufriedenstellendes Ergebnis der Bleiche in bezug auf Weißgraderhöhung und Kappa-Zahlreduzierung ist somit auch nur bei erhöhtem Peroxideinsatz von 2-3% /otro Zellstoff zu beobachten.

Um die Bleichergebnisse nach ihrer Selektivität zu unterscheiden, wurden in Abbildung 113 der Weißgrad und die Viskosität abgebildet.

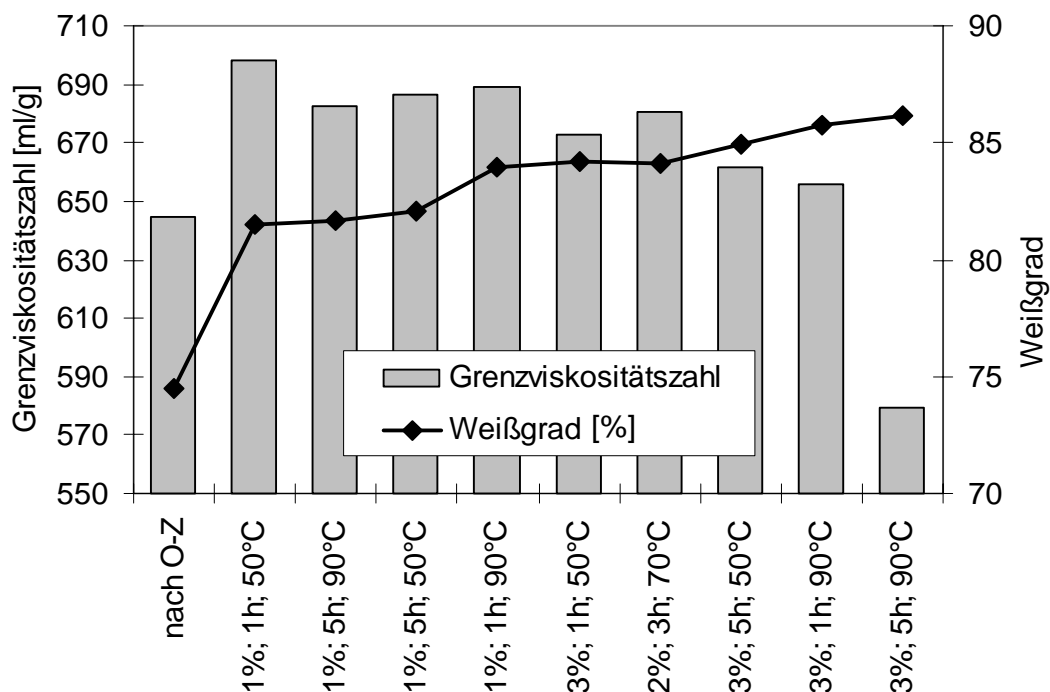


Abbildung 113: Vergleich der Weißgrade und der Viskositäten der mit der P-Stufe endgebleichten Zellstoffe. Die Zellstoffe sind dabei nach steigendem Weißgrad angeordnet.

Durch die Endbleiche mit der P-Stufe wird neben einer Erhöhung des Weißgrades auch eine leichte „Erholung“ der Viskositäten festgestellt. Dieser Anstieg der Viskositätswerte lässt sich durch den Mediumwechsel zwischen Z- und P-Stufe erklären. Die Z-Stufe wurde für diese Zellstoffe bei $\text{pH} = 2$ durchgeführt. Die P-Stufe hingegen wird bei $\text{pH} = 10$ betrieben. Dies hat zur Folge, dass vor allem niedermolekulare Bestandteile der Zellstoffe in Lösung gehen und die Viskosität im Vergleich zum Zellstoff nach der O-Z-Sequenz ansteigt. Da die Bleiche aber mit dem Ziel des möglichst hohen Weißgradgewinns durchgeführt wird, sind 90°C , 3 % Wasserstoffperoxid und eine kurzen Reaktionszeit von 1h zu bevorzugen. Ein übermäßig hoher Viskositätsabfall tritt bei diesen Bedingungen aber nicht ein.

5.2.2.1.4 Chlorstufe (C)

Eine positive Veränderung des Weißgrades ist durch eine C-Stufe nicht zu erwarten. Durch die Chlorierung der Ligninbausteine werden vornehmlich chromophore Gruppen gebildet. Erst bei einem erhöhten Zusatz von Chlor ist die Fragmentierung und die Erhöhung der Löslichkeit des Lignins stärker ausgeprägt, so dass der Abfall des Weißgrades geringer wird. Dies wurde bereits in Kap. 4.4.6 erläutert.

5.2.2.1.5 Hypochloritstufe

Nach der Delignifizierung des Zellstoffes in der Chlorstufe hat der Zellstoff zwar einen erheblichen Anteil an Lignin verloren, der Weißgrad wurde in dieser Bleichstufe jedoch wenig beeinflusst. Hierzu dient die ligninerhaltende Bleiche mit Hypochlorit. Um die Selektivität der Bleiche beurteilen zu können, sind in Abbildung 114 die erhaltenen Weißgrade und die Grenzviskositätszahlen nach einer Bleiche mit Hypochlorit abgebildet.

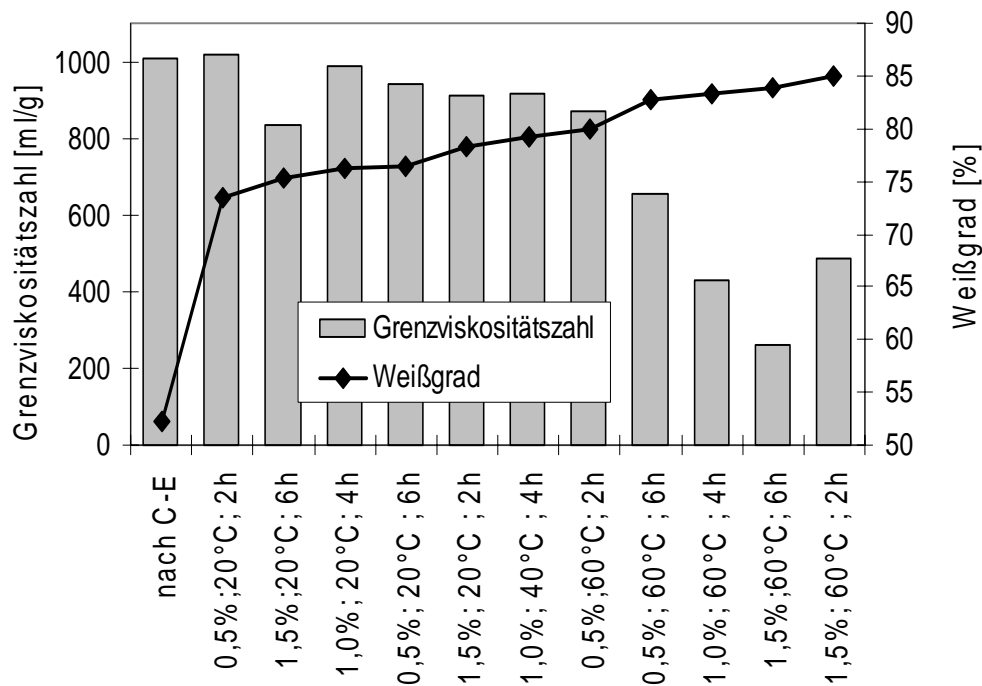


Abbildung 114: Zusammenhang zwischen Weißgraden und Grenzviskositätszahlen nach der Bleiche mit Hypochlorit.

In der Abbildung ist zu erkennen, dass ein höherer Weißgradgewinn in der H-Stufe mit einem molekularen Abbau verbunden ist. Soll der Verlust an Viskosität und somit die Schädigungen der Cellulosen niedrig gehalten werden, so kann nur eine Weißgraderhöhung auf maximal 80% erreicht werden. Steht ein größerer Gewinn an Weiße im Vordergrund, so ist dieser Gewinn mit einem drastischen Verlust an Viskosität verbunden. Wie aus der Betrachtung der Festigkeiten hervorgeht, wirkt sich ein derart hoher Verlust an Viskosität auch auf die Fasereigenschaften aus (vergl. Kap. 5.2.1.5).

5.2.2.1.6 Zusammenfassung der Weißgradergebnisse

In der Abbildung 115 ist die Weißgradentwicklung für die unterschiedlichen Bleichsequenzen wiedergegeben. Dabei sind die Mittelwerte als Balken dargestellt. Die kleinen schwarzen Balken geben die maximalen und minimalen Werte der Weißgrade wieder.

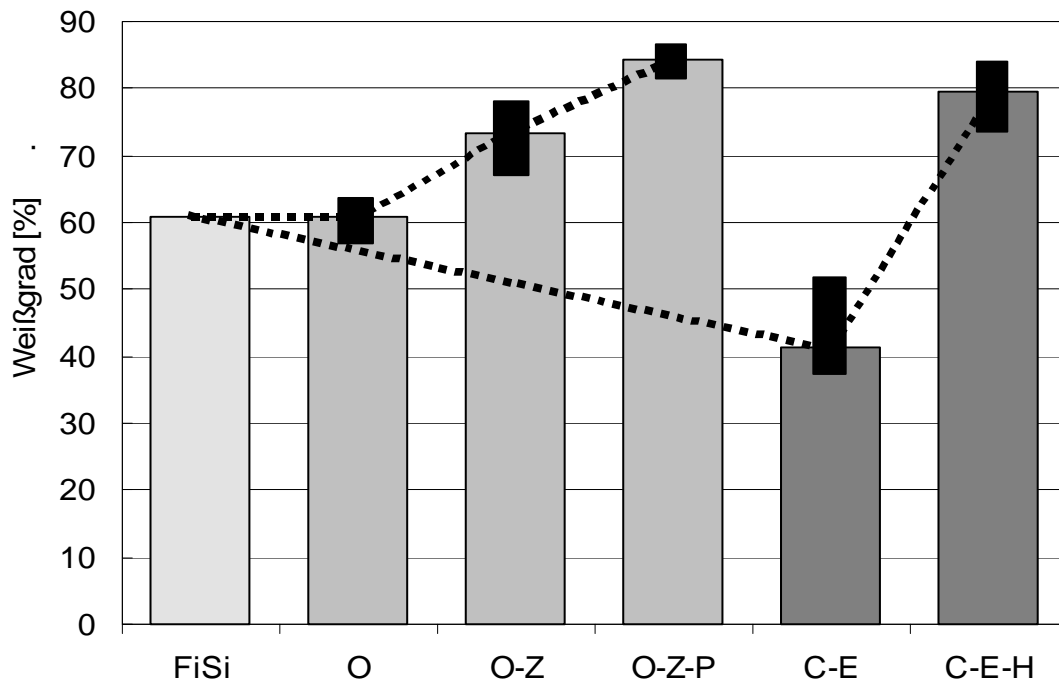


Abbildung 115: Zusammenfassung der Weißgrade für Zellstoffe welche, mit unterschiedlichen Bleichsequenzen gebleicht wurden.

Der Ausgangsweißgrad des ungebleichten FiSi-Zellstoffs beträgt 60,7%. Es zeigt sich, dass sich der Weißgrad durch die Behandlung in der O-Stufe im Mittel nicht ändert. Erst bei den folgenden Bleichstufen Z und P erhöht sich dieser stufenweise auf den Endweißgrad von ca. 85%. Dabei variieren die Weißgrade in der Ozonstufe abhängig von den Bleichparametern in einem Bereich von 66 bis 79%.

Für die Bleichsequenz mit chlorhaltigen Bleichmitteln ergibt sich durch die ersten Bleichstufen (C-E-Stufe) eine Verminderung des Weißgrades. Auch dabei variieren die Werte stark in Abhängigkeit vom Bleichmittelzusatz. Die Weißgraderhöhung zum Endweißgrad wird in der C-E-H-Sequenz ausschließlich durch die Hypochloritbleiche erzielt. Dieser Sachverhalt verdeutlicht auch einen großen Vorteil der Bleiche mit chlorhaltigen Bleichmitteln. Die erste Stufe entfernt effektiv Lignin (vergl. Kappa-Zahl in Kap. 4.4.2). Erst durch die H-Stufe werden die restlichen chromophoren Gruppen vernichtet und der Weißgrad erhöht.

5.2.2.2 Opazität

Der Gewinn an Weißgrad ist häufig mit einem Verlust an Opazität verbunden. Begründet ist diese Tatsache zum Einen dadurch, dass mit dem Lignin aus den Faserstoffen die stärker lichtstreuenden Substanzen entfernt werden und somit die Opazität sinkt. Weiterhin hängt die Opazität auch von der Steifigkeit der Fasern ab. Sind die Fasern flexibler, so werden die Kontaktflächen zwischen den Fasern im

Papier größer, freie Oberfläche gegen Luft verschwindet, es sinkt die Lichtstreuung und die Papiere haben eine geringere Opazität.

5.2.2.2.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)

In Abbildung 116 sind die Opazitäten der nach einer O-Stufe delignifizierten Zellstoffe gegen die Reaktionstemperatur und den Druck, die während der Bleiche eingestellt wurden, aufgetragen.

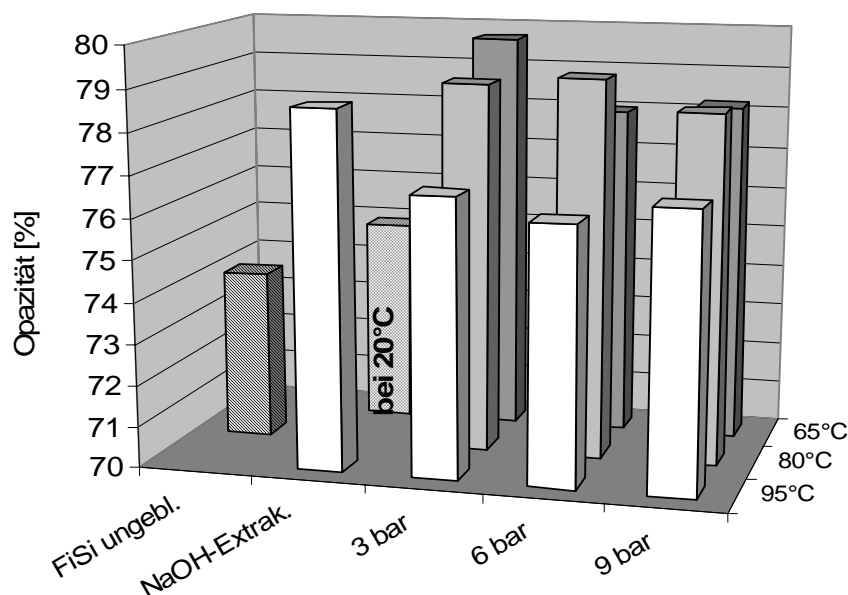


Abbildung 116: Entwicklung der Opazitäten durch Delignifizierung mittels einer alkalischen Sauerstoffstufe.

Der Ausgangszellstoff hat eine Opazität von 74,1% und liegt damit in der Opazität niedriger als nach der O-Stufe. Es ist zu erkennen, dass sich die Opazität durch die Bleiche zunächst verbessert. Eine mögliche Erklärung für die gestiegene Opazität könnte eine Zunahme der Fasergrenzflächen oder des streuenden Porenvolumens der Fasern sein. Dafür könnte wieder ein verändertes Quellverhalten der Zellstoffe verantwortlich sein, welches diese nach der alkalischen Behandlung durch die O-Stufe haben. Analog zur Entwicklung des Weißgrades (Kap. 5.2.2.1.1) nimmt auch die Opazität erst bei einer gesteigerten Delignifizierung bei erhöhter Temperatur ab. Da der Ligningehalt maßgeblich die Opazität beeinflusst, ist in Abbildung 117 die Kappa-Zahl der Opazität gegenübergestellt.

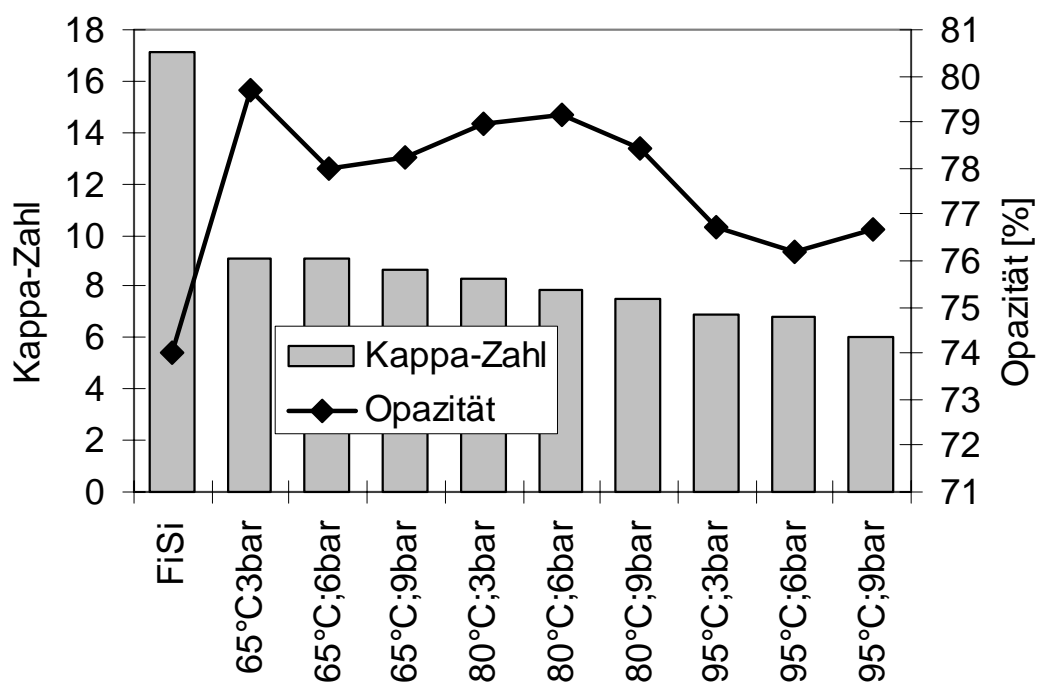


Abbildung 117: Kappa-Zahlen und Opazität der Zellstoffe nach der Alkali/Sauerstoffbehandlung.

Es ist zu erkennen, dass bei der Behandlung der Zellstoffe in alkalischer Lösung ein genereller Opazitätsanstieg eintritt. Werden durch die Bleiche (bei 95°C) größere Mengen an Lignin entfernt, so ist in der Tendenz dann auch wieder eine leichte Abnahme der Opazität zu registrieren.

5.2.2.2.2 Ozonstufe (Z)

In Abbildung 118 sind die Opazitäten der Zellstoffe und die Weißgrade nach der O-Z-Sequenz aufgetragen.

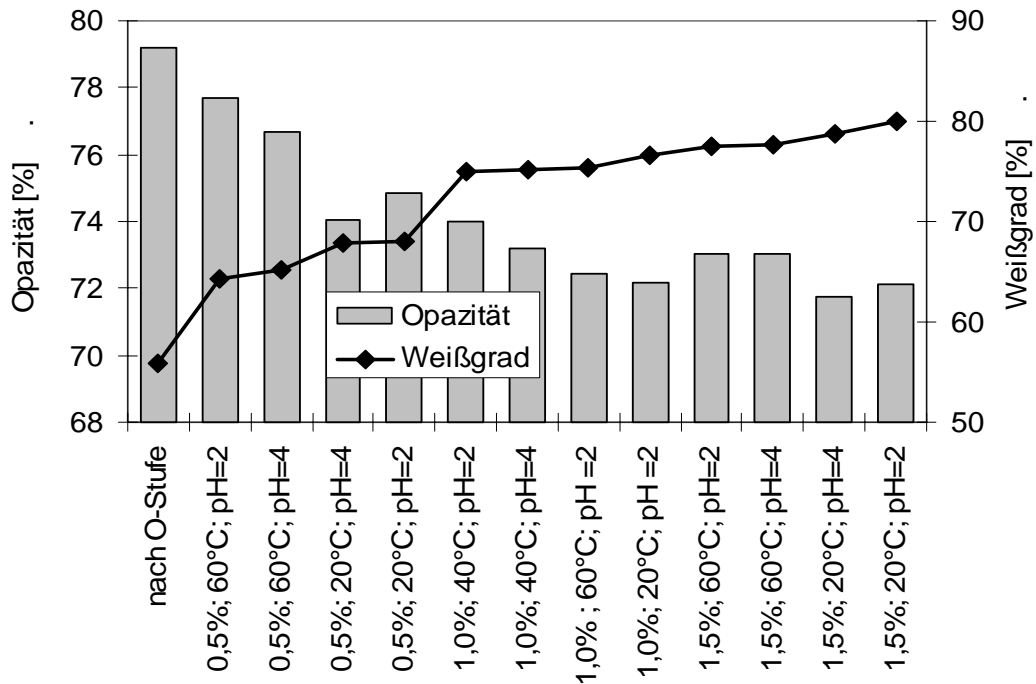


Abbildung 118: Zusammenhang zwischen Opazität und Weißgrad von Zellstoffen, die mit einer O-Z-Sequenz gebleicht wurden.

Für die Z-Stufe ergibt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen einem Opazitätsverlust unter gleichzeitiger Erhöhung des Weißgrades. Bei maximaler Weißgraderhöhung verlieren die Zellstoffe dabei ca. 7% an Opazität. Daraus lässt sich schließen, dass während der Ozonbleiche neben der Zerstörung der chromophoren Gruppen auch ein Anteil des Restlignins aus den Zellstoffen ausgetragen wird.

5.2.2.2.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)

Durch die P-Stufe erhalten die Zellstoffe ihren endgültigen Weißgrad. Inwieweit sich dabei die Opazität in Verbindung mit dem Weißgrad durch die Endbleiche mit Wasserstoffperoxid verändert, ist in Abbildung 119 wiedergegeben.

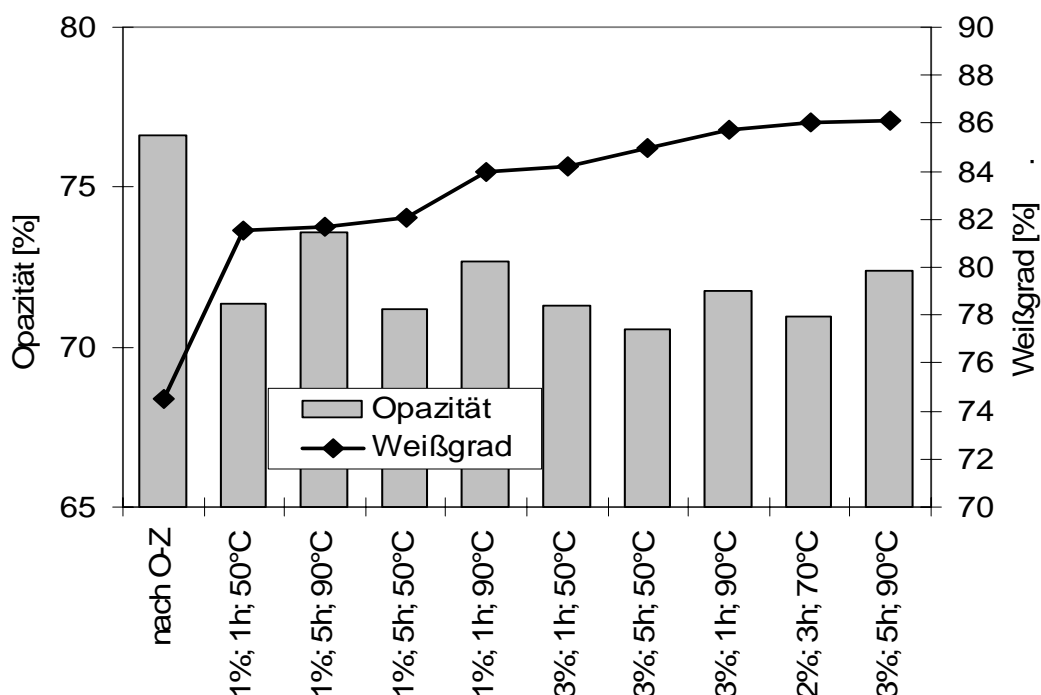


Abbildung 119: Veränderung der Opazität und des Weißgrads bei der Behandlung der Zellstoffe mit Wasserstoffperoxid.

Analog zur Betrachtung des Weißgrades (s. Kap. 5.2.2.1.3) erweist sich auch bei der Beurteilung der Opazität, dass die größte Änderung dieser Messgröße bereits bei einem geringen Zusatz an Wasserstoffperoxid eintritt. Auch hier zeigt sich wieder die anfängliche stärkere ligninentfernende Wirkung des Peroxids, welche eine Reduzierung der Opazität mit sich bringt (vergl. Kap. 5.2.2.1.3). Die Prozesse, welche nach einer Zeit von 1h ablaufen, lassen sich auch hier der ligninerhaltenden Bleichwirkung zuordnen. Bei einer erhöhten Bleichdauer zeigt sich dabei für die bei 50°C behandelten Zellstoffe eine weitere Verschlechterung der Opazitäten. Bei 90°C ergeben sich aber nach dem anfänglichen Verlust an Opazität wieder leicht erhöhte Opazitätswerte. Die Zellstoffe, welche bei 90°C in alkalischem Milieu behandelt wurden, haben ein größeres Quellvermögen. Dies hat zur Folge, dass die Fasern bei der Mahlung stärker defibrilliert werden. Dadurch erhöht sich die streuende Fläche an den Fasern und somit auch die Opazität im Vergleich zu Zellstoffen, welche bei 50°C gebleicht wurden.

5.2.2.2.4 Chlorstufe (C)

Zur Beurteilung der Entwicklung der Opazität durch die Delignifizierung mit der C-E-Sequenz ist in Abbildung 120 die Opazität und der Weißgrad der Zellstoffe nach einer Delignifizierung durch elementares Chlor und einer anschließenden alkalischen Extraktion aufgetragen.

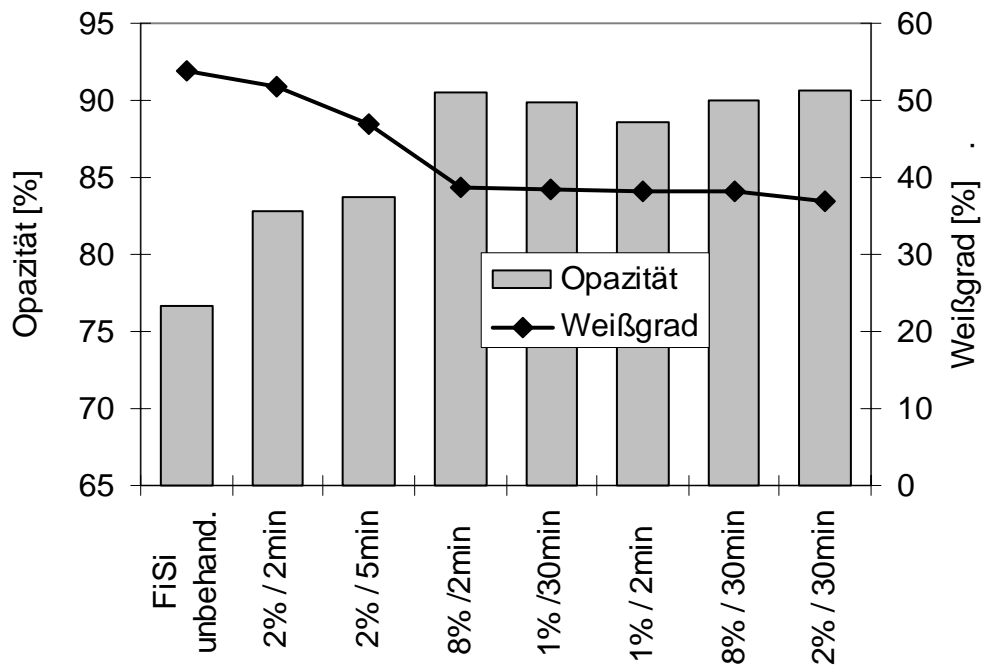


Abbildung 120: Entwicklung der Opazität und des Weißgrades durch Chlor-delignifizierung.

Bei dieser Art der Behandlung erhält man einen Zusammenhang zwischen Opazität und Weißgrad, der ähnlich verläuft wie bei den anderen Bleichstufen. Hier liegt aber ein völlig anderer Mechanismus zugrunde, weil im Gegensatz zu anderen Bleichstufen hier der Weißgrad durch die Behandlung sinkt und die Opazität parallel dazu ansteigt. Da Chlor aber extrem gut Lignin aus den Zellstoffen entfernt, kann die Vorstellung, dass mehr Lignin zu einer höheren Opazität führt, nicht die geeignete Erklärung liefern. Trotz eines enormen Verlustes an Lignin während der Behandlung zeigen die Zellstoffe eine weitaus höhere Opazität als der ungebleichte Ausgangszellstoff. Da neben der Streuung des Lichtes auch die Absorption für die Opazität eine Rolle spielt, ist diese Zunahme der Opazität durch eine weitaus höhere Lichtabsorption der generierten Chromophore zu erklären.

5.2.2.2.5 Hypochloritstufe (H)

Da durch die H-Stufe der Weißgrad der Zellstoffe deutlich verbessert wird, ist auch mit einem gleichzeitigen Verlust an Opazität zu rechnen. In Abbildung 121 sind die Opazitäten und der Weißgrad der Zellstoffe nach der C-E-H-Sequenz aufgetragen.

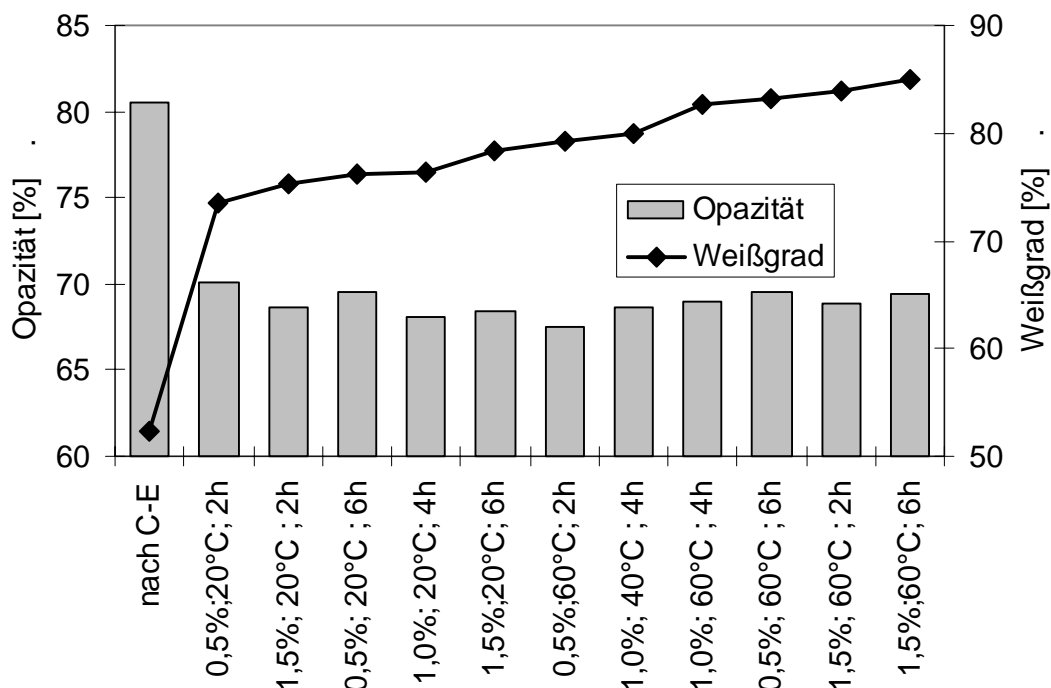


Abbildung 121: Zusammenhang zwischen der Opazität und dem Weißgrad bei Zellstoffen nach Hypochloritbleichstufe.

Aus dem Diagramm geht hervor, dass die Zellstoffe durch die Hypochloritbleiche generell einen erheblichen Verlust an Opazität erleiden. Der Verlust beträgt bei allen Versuchen zwischen 10 und 12%. Dabei ist diese Entwicklung weitestgehend von den Versuchsparametern unabhängig. Dabei ist festzustellen, dass die höchsten Weißgrade bei vergleichbarer Opazität bei einer Reaktionstemperatur von 60°C zu erzielen sind.

Wie bereits bei der Betrachtung der Festigkeit festgestellt wurde, haben die bei 60°C gebleichten Zellstoffe aber niedrige Reißlängen (Vergl. Kap. 5.2.1.5). Die Fasern sind also stark geschädigt und somit geschwächt. Bei der mechanischen Belastung könnten sie in kleinere Bruchstücke zerteilt werden, eine größere streuende Oberfläche haben und somit auch eine erhöhte Opazität. Bei den „intakten“ Fasern ist dies nicht der Fall, da die Erzeugung von Bruchstücken geringer ist. Bei dieser Bleichstufe hängt die Entwicklung der Opazität also bei niedrigen Temperaturen vorwiegend vom Ligninaustrag, bei höheren Temperaturen aber zunehmend von der Faserschädigung ab.

5.2.2.2.6 Gesamtbetrachtung der Opazität

Die Bleiche von Zellstoffen soll primär unter dem Gesichtspunkt des Gewinnes an Weißgrad durchgeführt werden. Gleichzeitig „leidet“ aber die Opazität der Zellstoffe. Daher ist eine Bleiche unter Erhalt einer möglichst hohen Opazität wünschenswert. In

Abbildung 122 sind die Weißgrade der Zellstoffe nach den unterschiedlichen Bleichsequenzen gegen die Opazität aufgetragen.

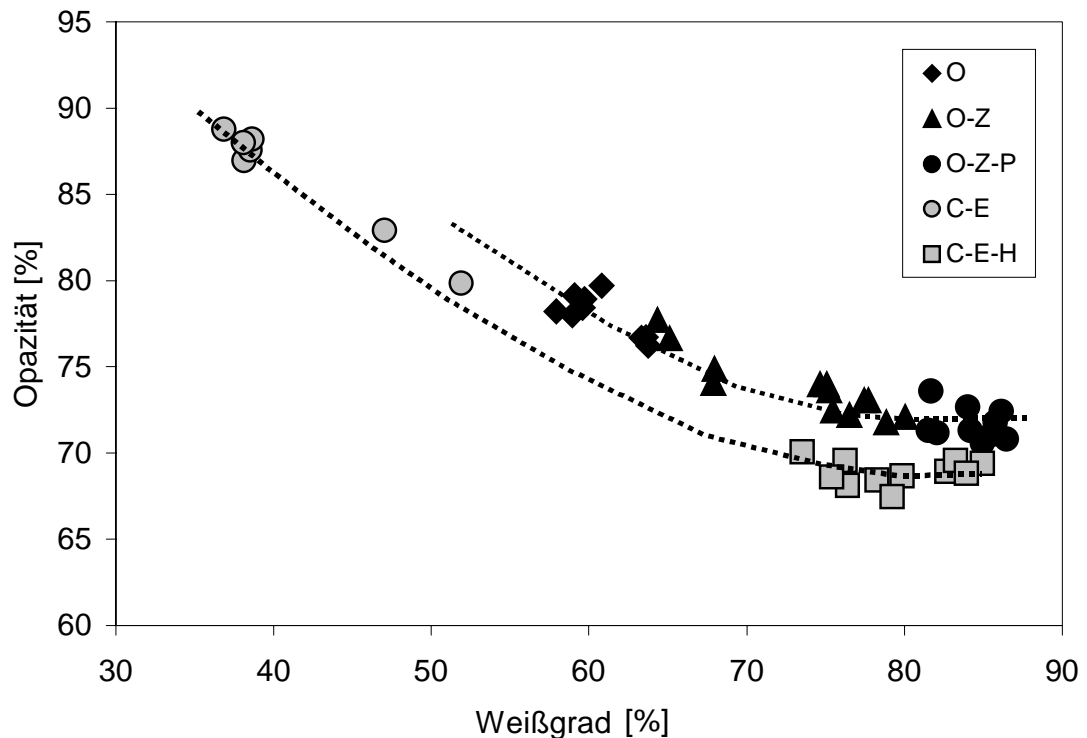


Abbildung 122: Zusammenhang zwischen Weißgrad und Opazität der Zellstoffe, welche mit unterschiedlichen Bleichsequenzen gebleicht wurden.

Für die Zellstoffe, welche mit sauerstoffhaltigen Bleichmitteln gebleicht wurden, erkennt man, dass bei gleichem Weißgrad durchgehend eine um ca. 3-5% größere Opazität erhalten bleibt. Dies zeigt einen deutlichen Vorteil der Zellstoffe, welche mit einer TCF-Sequenz gebleicht wurden im Gegensatz zu den Zellstoffen, welche mit chlorhaltigen Bleichmitteln gebleicht wurden.

5.2.2.3 L* a* b* - Werte

Die durch das Auge empfundene Farbe der Zellstoffe lässt sich am besten über die L*- a*- und b*-Werte darstellen und diskutieren. Dazu werden in diesem Abschnitt der Arbeit die a*- und b*-Werte der Zellstoffe gegeneinander aufgetragen. Auf eine Betrachtung der L*-Werte wird im Folgenden verzichtet, da sich diese Helligkeitswerte ähnlich dem Weißgrad verhalten. Eine Änderung der a*-Werte entspricht dabei einer Veränderung auf der rot-grün-Achse, eine b*-Wert-Änderung dementsprechend einer Veränderung auf der gelb-blau-Achse. Der Farbort des Ausgangszellstoffes befindet sich bei hohen a*- und b*-Werten im positiven Bereich. Die Zellstoffe haben dabei eine gelbliche Farbe. Werden nun durch die Bleiche chromophore Gruppen zerstört bzw. deren Konjugation unterbrochen, so werden

zuerst die für die Rotfärbung verantwortlichen Substanzen angegriffen. Es resultiert eine Absorption im kürzerwelligen Bereich und der Farbeindruck verschiebt sich in Richtung des grünen Bereiches. Bei weiterem Fortschritt der Bleiche wird auch das violette Licht (400-440nm) stärker absorbiert und die Zellstoffe nehmen eine gelbgrüne Farbe an. Es werden dort negative a^* -Werte festgestellt. Erst bei noch weiterer Vernichtung der chromophoren Gruppen erreichen die Papiere den Punkt, an dem a^* - und b^* -Werte gleich Null werden. Dieser Punkt wird als Unbuntpunkt bezeichnet. In Abbildung 123 ist dieser theoretische Verlauf einer Bleiche schematisch dargestellt.

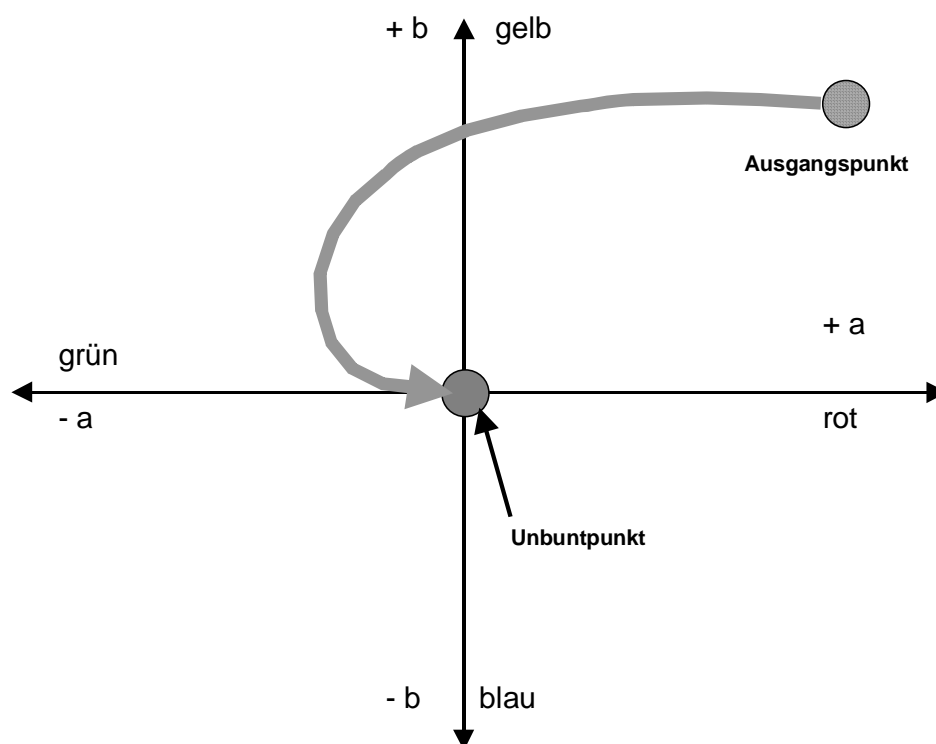


Abbildung 123: Möglicher Verlauf der a^* - und b^* -Werte durch die Fragmentierung von chromophoren Gruppen.

5.2.2.3.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)

Die erste Bleichstufe in der Bleichsequenz O-Z-P hat nicht die Aufgabe, optimale optische Eigenschaften zu erreichen. Somit werden auch nicht die a^* - und b^* -Werte in Richtung des Unbuntpunktes entscheidend verschoben. Trotzdem sollte durch die Behandlung keine Verschlechterung der Werte eintreten. Eine mögliche Vergilbung durch den Einsatz von Natronlauge sollte an Hand dieser Werte erfasst werden können.

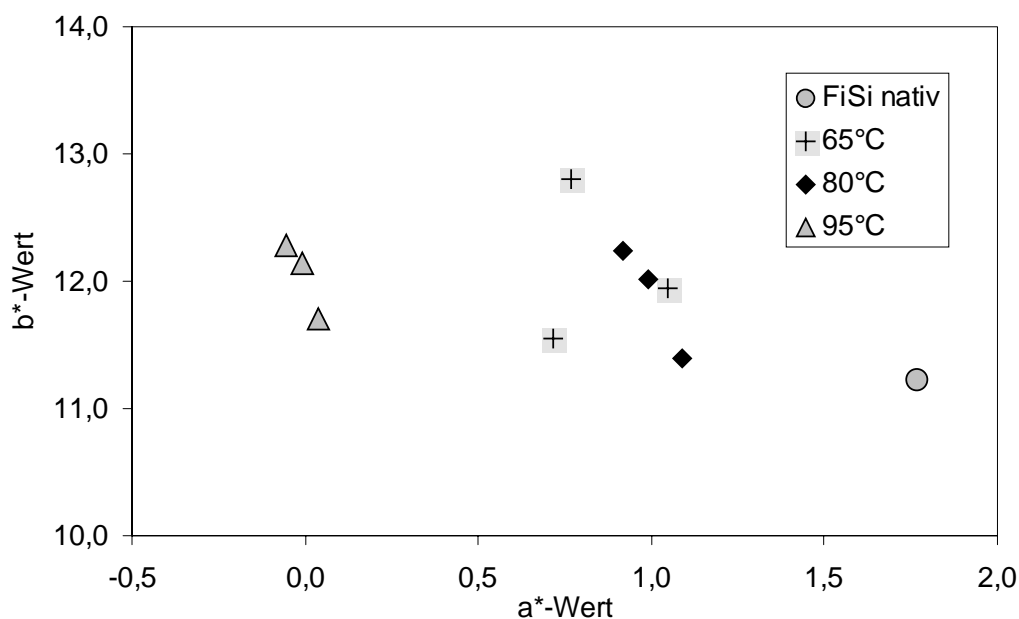


Abbildung 124: Änderung der a^ - und b^* -Werte nach einer Delignifizierung mit einer alkalischen Sauerstoffstufe. Die alkalische Sauerstoffstufe wurde dabei unter Variation von Druck und Reaktionstemperatur durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde eine Alkalimenge von 2% eingesetzt.*

Die b^* -Werte, welche die farblichen Änderungen in der Gelb-Blau-Achse wiedergeben, liegen nach einer Delignifizierung durch eine alkalische Sauerstoffstufe auf vergleichbarem Niveau. Dabei liegen die Werte ca. 1 bis 2 Einheiten über dem Ausgangsniveau des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes. Diese Veränderung hin zu einem gelblicheren Farbeindruck lässt sich durch die Alkalivergilbung erklären. Dies wird auch durch einen b^* -Wert von 11,93 nach einer reinen Alkalibehandlung (Reaktion unter Stickstoffatmosphäre) verdeutlicht.

Der a^* -Wert wird hingegen deutlich in Richtung des grünen Bereiches verschoben. Dabei liegen die a^* -Werte für die bei 95°C gebleichten Zellstoffe fast schon im grünen Bereich. Der Austrag an Lignin durch die alkalische Behandlung führt also bevorzugt zum Verlust an rötlich erscheinenden Substanzen. Dieser ist bereits bei niedrigen Reaktionstemperaturen von 65°C zu erkennen. Bei erhöhter Temperatur (95°C) kommt es neben dem Austrag noch zur Spaltung von konjugierten Systemen, wodurch eine weitere Verschiebung in Richtung des gelbgrünen Farbeindruckes resultiert.

5.2.2.3.2 Ozonstufe (Z)

Nach der Delignifizierung der Zellstoffe mit der alkalischen Sauerstoffstufe haben die Zellstoffe noch einen relativ hohen b^* -Wert von 12. Durch die Reaktionen des Ozons mit den ungesättigten Strukturen in den konjugierten Systemen der Chromophore ist davon auszugehen, dass es zu einer Verkürzung dieser Systeme kommt. Dadurch

wird der Bereich der Absorption in Richtung kleinerer Wellenlängen verschoben und der Zellstoff absorbiert mehr Licht im kurzwelligen Bereich. Es entsteht ein gelbgrüner Farbeindruck. In Abbildung 125 sind die ermittelten Farbwerte a^* und b^* für die Bleichstufe mit Ozon aufgetragen.

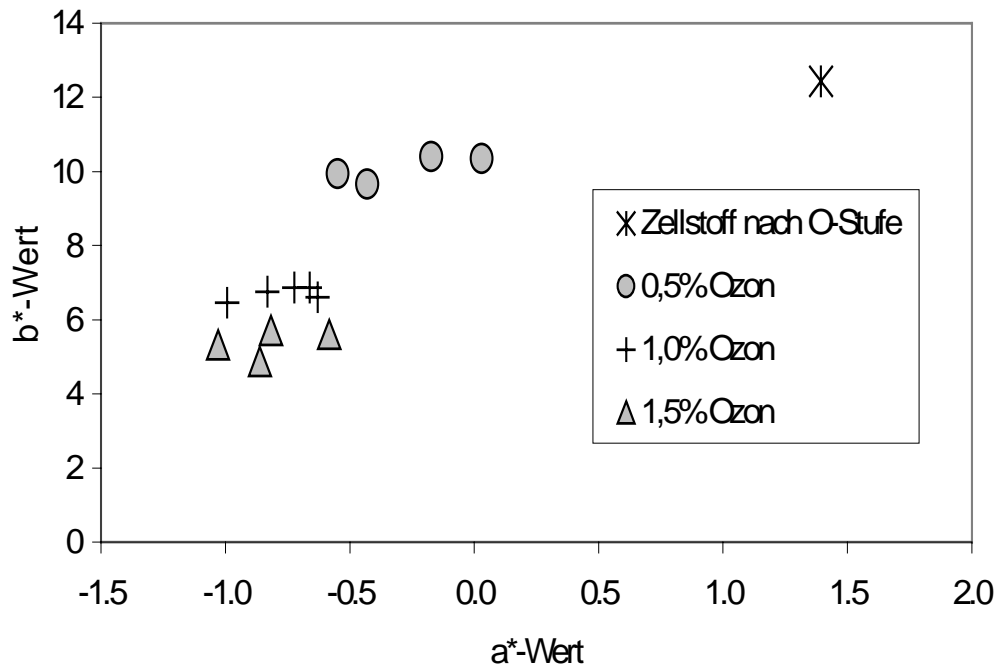


Abbildung 125: Änderungen der Farbwerte a^* und b^* durch Ozonbehandlung.

Es ist festzustellen, dass bei niedrigen Ozonzusätzen der b^* -Wert (Gelb-Blau-Achse) nahezu unbeeinflusst bleibt. Mit Zunahme der Ozonmenge wird dann aber der b^* -Wert stärker beeinflusst als der a^* -Wert. Eine klare Abhängigkeit der b^* -Werte von den zusätzlich variierten Parametern Reaktionstemperatur und pH-Wert ist dabei nicht festzustellen. Es ist zu erkennen, dass durch Ozon dabei eine deutliche Verschiebung in den grünlichen Bereich eintritt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass in Zellstoffen Substanzen, die im violetten Bereich absorbieren, nur „unzureichend“ vernichtet oder entfernt, oder andererseits im selben Maße neu gebildet werden.

5.2.2.3.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)

Durch die P-Stufe, welche die letzte Stufe in der O-Z-P-Sequenz darstellt, soll der Zellstoff seinen endgültigen Farbeindruck erhalten. Es müssen also die Bleichparameter so eingestellt werden, dass eine möglichst gute Verschiebung in Richtung des Unbuntpunktes stattfindet.

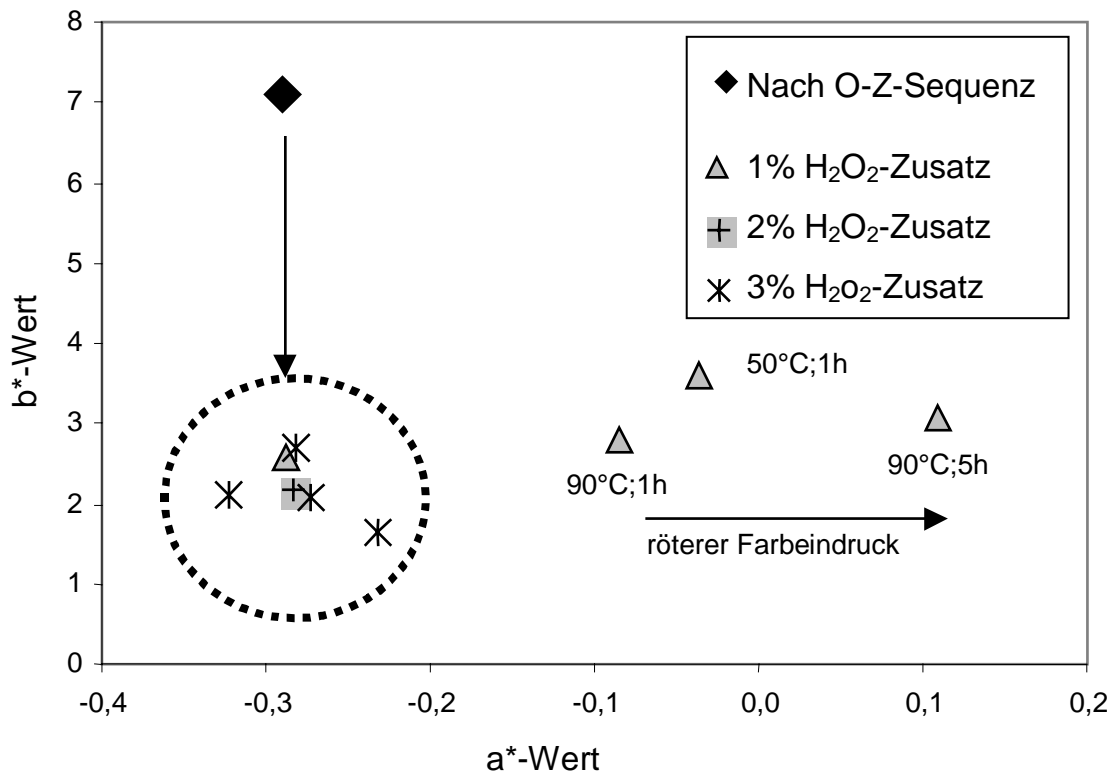


Abbildung 126: Entwicklung der a^* - und b^* -Werte nach einer Endbleichstufe mit Wasserstoffperoxid unter Variation des Bleichmittelzusatzes, der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit.

Für die Entwicklung der b^* -Werte ist festzustellen, dass die variierten Parameter während der Wasserstoffperoxidbleiche nur einen geringen Einfluss haben. Nahezu alle b^* -Werte verschieben sich durch die P-Stufe von einem Ausgangswert von 7 um ca. 4-5 Punkte in den Blaubereich. Bei der Betrachtung der a^* -Werte fällt auf, dass die Zellstoffe, welche mit einem niedrigen Einsatz an Wasserstoffperoxid gebleicht wurden, einen höheren a^* -Wert als der Ausgangszellstoff nach der O-Z-Sequenz aufweisen. Das entspricht einer Verschiebung in den röteren Bereich. Um einen a^* -Wert im grünlichen Bereich zu erzielen, ist für diesen Zellstoff eine Mindestmenge an Wasserstoffperoxid von 2% notwendig.

5.2.2.3.4 Chlorstufe (C)

Bei der Betrachtung des Weißgrades der mit elementarem Chlor delignifizierten Zellstoffe wurde bereits eine deutliche Verschlechterung dieses Messwertes festgestellt (vergl. Kap. 5.2.2.1.4). In Abbildung 127 sind die a^* - und b^* -Werte nach der C-E-Sequenz wiedergegeben.

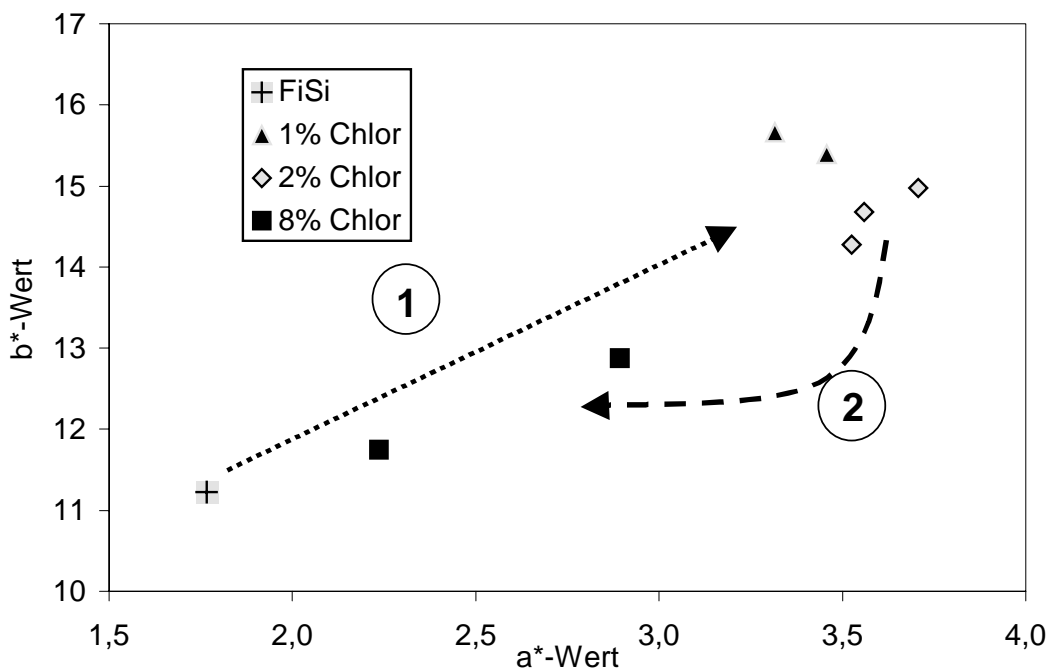


Abbildung 127: a^* - und b^* -Werte nach Delignifizierung mit elementarem Chlor. Weg 1 zeigt dabei die Bildung der Chromophoren; Weg 2 zeigt die stärkere Fragmentierung des Lignins und den Austrag aus den Zellstoffen.

Die Chlorstufe hat die Aufgabe, das Lignin im Zellstoff so effektiv wie möglich zu entfernen. Dabei ist nicht davon auszugehen, dass sich innerhalb dieser Bleichstufe eine deutliche Verschiebung der a^* - und b^* -Werte in Richtung des Unbuntpunktes erzielen lässt. Da die Chlorstufe aber stark ligninentfernend wirkt, wäre theoretisch bei vollständiger Entfernung des Lignins eine Verschiebung in Richtung Unbuntpunkt denkbar. Setzt man zunächst nur eine geringe Menge an elementarem Chlor ein, so steigen beide Farbwerte stark an. Dies kann mit einer teilweisen Chlorierung des Lignins erklärt werden, durch die neue chromophore Gruppen im Zellstoff entstehen. Erst bei einem erhöhten Einsatz an Chlor wird das Lignin so stark abgebaut und während der alkalischen Extraktion aus dem Zellstoff entfernt, dass der Anstieg der Farbwerte geringer ist als bei den Versuchen mit geringerem Chlorzusatz. Dabei ist aber festzustellen, dass in jedem Fall ein Zellstoff entsteht, der einen rötteren Farbeindruck bietet als das Ausgangsmaterial.

5.2.2.3.5 Hypochloritstufe (H)

Analog zur P-Stufe muss auch in der H-Stufe, welche die C-E-H-Sequenz abschließt, eine effektive Verschiebung in Richtung des Unbuntpunktes erreicht werden. Der Ausgangszellstoff nach der C-E-Sequenz ist dabei stark gefärbt und hat einen a^* -Wert von 2,8 und einen b^* -Wert von 12,7. In Abbildung 128 sind a^* - und b^* -Werte nach der C-E-H-Sequenz aufgetragen.

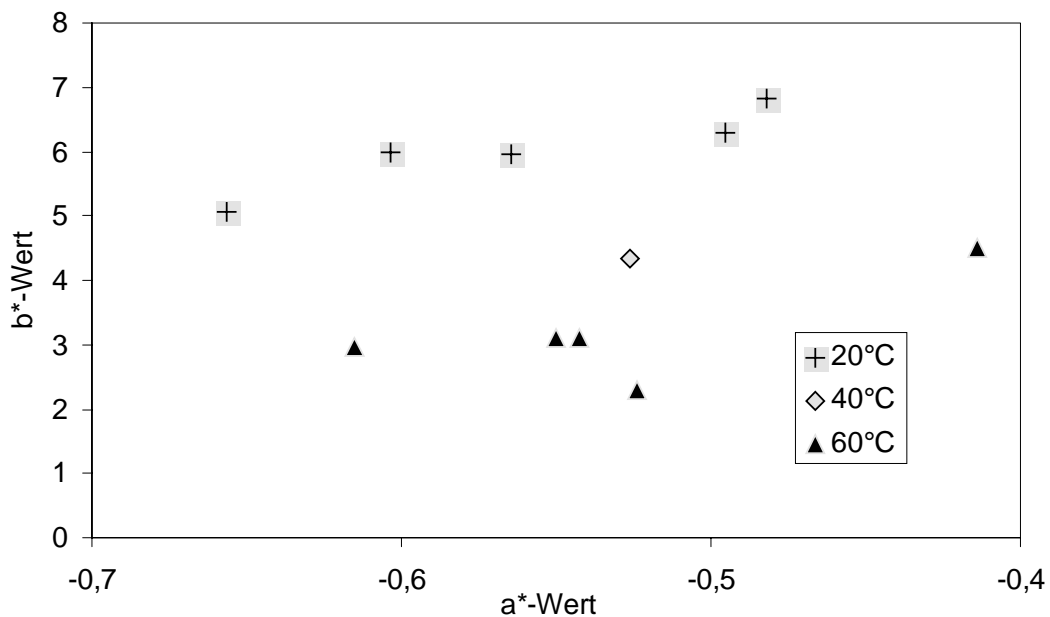


Abbildung 128: Entwicklung der a^* - und b^* -Werte nach H-Stufe (Ausgangswerte nach C-E-Sequenz: $a^* = 2,8$ und $b^* = 12,5$).

Wie bei der Entwicklung der Opazität (s. Kap.5.2.2.2.5) ist zu erkennen, dass die besseren optischen Werte durch eine Bleiche bei erhöhten Temperaturen erreicht werden. Für identische Temperaturen liegen die erzielten b^* -Werte dabei auf einem vergleichbaren Niveau, während die a^* -Werte stark variieren. Dabei liegen die a^* -Werte alle im negativen (grünen) Bereich.

5.2.2.3.6 Gesamtbetrachtung der a^* - und b^* -Werte

Eine Gesamtbetrachtung der a^* - und b^* -Werte, welche durch die unterschiedlichen Bleichsequenzen beeinflusst wurden, wird in Abbildung 129 vorgenommen.

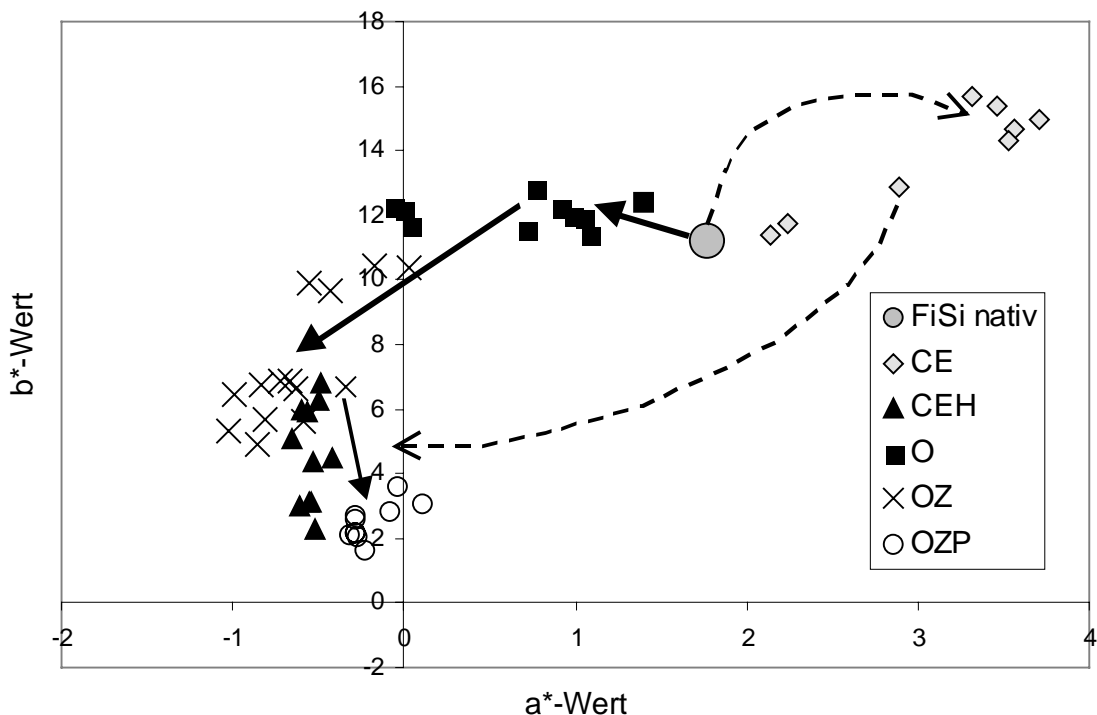


Abbildung 129: Entwicklung der a^* - und b^* -Werte durch die unterschiedlichen Bleichsequenzen (Ausgangswerte: FiSi ungebleicht: $a^* = 1,8$ $b^* = 11,2$; nach O-Stufe: $a^* = 1,0$; $b^* = 13,0$; nach O-Z-Sequenz: $a^* = -0,34$; $b^* = 6,68$; nach C-E-Stufe: $2,8$; $b^* = 12,5$).

Die einzelnen Bleichstufen lassen sich auch anhand dieser Darstellung deutlich in ligninerhaltende und ligninentfernende Prozesse einteilen. Die ersten beiden Stufen entsprechen dabei mehr einer ligninentfernenden Bleiche. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass diese Behandlung hauptsächlich eine Verschiebung des a^* -Wertes nach sich zieht. Der b^* -Wert wird demnach nachhaltig durch die ligninerhaltenden Bleichen verändert.

Die Chlorierung verschlechtert dabei die optischen Werte der Zellstoffe erheblich. Dadurch ist es in der H-Stufe schwerer möglich, den Unbuntpunkt zu erreichen. Bei der Betrachtung der a^* - und b^* -Werte und ihrer Veränderung ausgehend von den hohen Werten nach der C-E-Sequenz fällt auf, dass die Reduzierung des a^* -Wertes (grün-rot-Achse) sehr effektiv und nahezu unabhängig von den Bleichbedingungen ist. Andererseits ist die Veränderung der b^* -Werte stark von den gewählten Bedingungen abhängig.

Für sauerstoffhaltige Bleichmittel ergibt sich, dass die Z-Stufe eine große Verschiebung des a^* -Wertes in den grünen Bereich bewirkt. Durch die abschließende P-Stufe kann dann eine sehr gute Annäherung an den Unbuntpunkt erreicht werden.

5.2.3 Vergilbungseigenschaften

Neben den optischen und mechanischen Qualitäten des Papiers nach der Bleiche stellt das Alterungsverhalten eine Eigenschaft dar, die den Gebrauchswert entscheidend beeinflusst. In dieser Arbeit wurde zur Charakterisierung des Alterungsverhalten die Vergilbungstendenz der Zellstoffe bei Wärmebelastung sowie unter UV-Licht-Einwirkung untersucht. Die thermische Vergilbung liefert dabei einen Hinweis auf die Alterungsstabilität von im Dunkeln gelagerten Stoffen, während die UV-Vergilbung die zusätzliche Schädigung durch Licht beschreibt.

5.2.3.1 Thermische Vergilbung

Um die thermischen Alterung zu simulieren, wurden die Zellstoffblätter in einem Klimaschrank bei 80°C und 65% rel. Luftfeuchte unterschiedlich lange aufbewahrt. Die maximale Dauer betrug dabei 240h. Nach der künstlichen Alterung wurden die Blätter erneut unter Normalklima optisch vermessen. Die Vergilbung lässt sich danach durch Errechnen der in Abschnitt 1.1.1.3 beschriebenen Vergilbungszahl V (nach DIN 6167) beurteilen.

5.2.3.1.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)

In Abbildung 130 ist die Vergilbung durch Auftragung der Vergilbungszahlen gegen die Kappa-Zahl, welche nach der O-Stufe ermittelt wurde, wiedergegeben. Dabei wurden neben Zellstoffen, welche unter einem Sauerstoffdruck von 3 bis 9 bar delignifiziert wurden, auch Zellstoffe untersucht, bei denen ohne Sauerstoffüberdruck gearbeitet wurde. Es handelt sich bei den letzteren also nur um eine alkalische Extraktion, die bei Raumtemperatur und bei 95°C durchgeführt wurde.

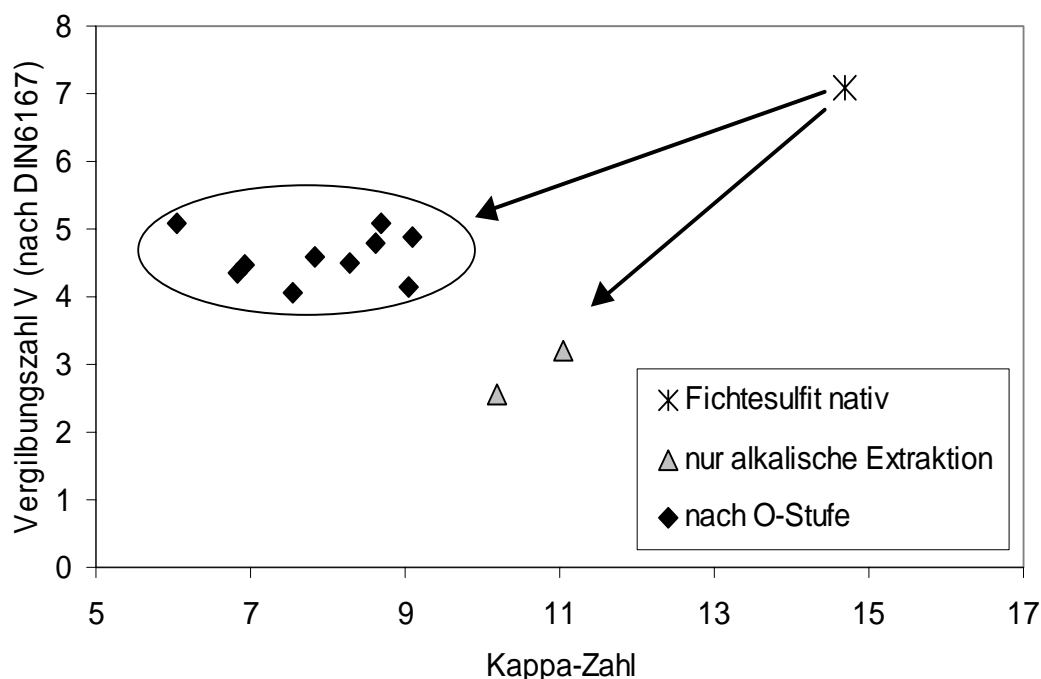


Abbildung 130: Vergilbung der Zellstoffe nach einer Bleiche mit einer O-Stufe und anschließender thermischer Behandlung (Behandlungsdauer: 240h).

Für die thermische Vergilbung von Papier werden im allgemeinen Schädigungen an der Cellulose und an eventuell noch vorhandenen Polyosen verantwortlich gemacht. In der Abbildung 130 ist zu erkennen, dass die besten Vergilbungseigenschaften bei den Zellstoffen aufzufinden sind, welche ohne Sauerstoffdruck nur unter alkalischen Bedingungen behandelt wurden. Bei Versuchen, bei denen Sauerstoffdruck angelegt wurde, liegt die Vergilbung zwischen den Werten des ungebleichten FiSi und den Zellstoffen nach der Extraktion. Dies lässt den Schluss zu, dass während der Delignifizierung Gruppen gebildet worden sind, welche auf thermische Anregung unter Vergilbung reagieren. Aus den Viskositätswerten und den Fremdgruppenanalysen ist nicht zu erkennen, welchen Grund diese Vergilbung hat. Für die Vergilbung der nach der Alkali/Sauerstoff-Behandlung erhaltenen Zellstoffe spielt der Ligningehalt (Kappa-Zahl) dabei nur eine untergeordnete Rolle. Daraus ist zu schließen, dass der Ligningehalt nicht stark zur thermischen Vergilbung beiträgt.

5.2.3.1.2 Ozonstufe (Z)

Bei den Betrachtungen der Grenzviskositätszahlen (3.2.4.2) und der Carbonylgruppen (3.2.3.2) wurde bereits deutlich, dass die Ozonbehandlung der Zellstoffe nach einer O-Stufe auf die Polysaccharide stark schädigend wirkt. In Abbildung 131 sind die Vergilbungszahlen V gegen die nach der Bleiche ermittelten Kappa-Zahlen aufgetragen. In der Literatur wird erwähnt, dass der pH-Wert einen Einfluss auf den Schutz der cellulosischen Anteile in den Zellstoffen während der Bleiche ausübt.

Daher sind in der Abbildung die Vergilbungswerte für pH=2 und 4 getrennt dargestellt.

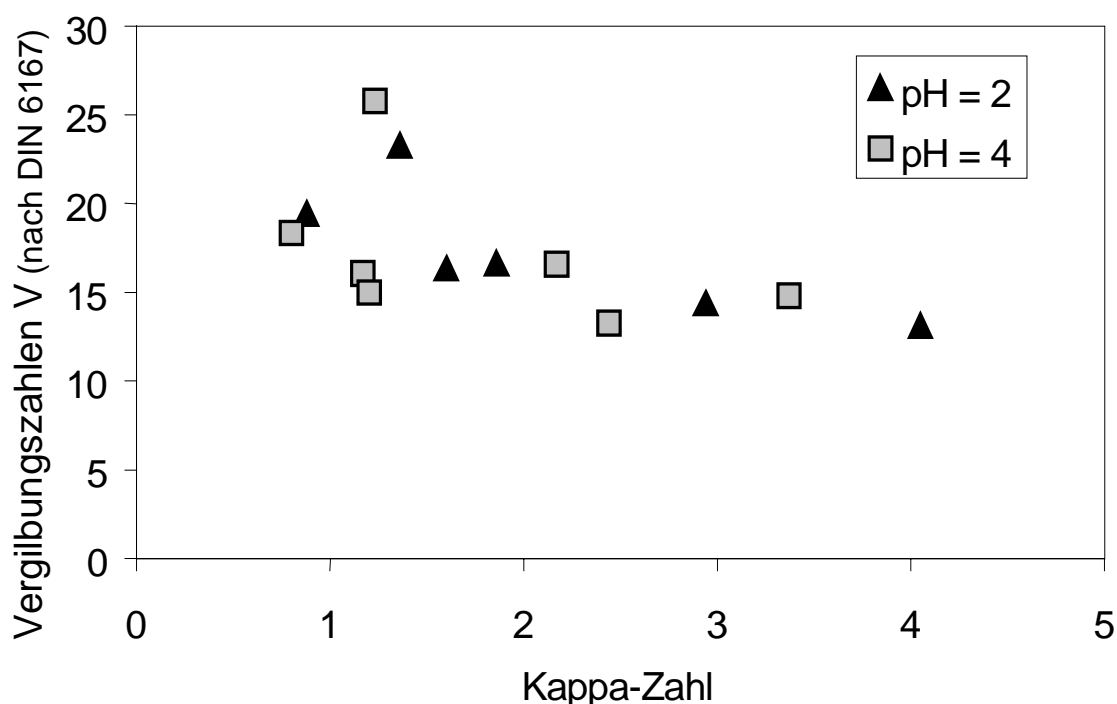


Abbildung 131: Auftragung der Vergilbungszahlen V nach thermischer Behandlung der Zellstoffe, welche durch eine O-Z-Sequenz gebleicht wurden. (Ausgangswert für Zellstoff nach O-Stufe: Kappa-Zahl = 8,7; Vergilbungszahl = 5,1).

Im Vergleich zu den Proben nach der O-Stufe zeigen die Blätter (aus Zellstoffen nach einer O-Z-Sequenz gebleicht) eine deutlich stärkere Vergilbungsneigung. Aus der Abbildung wird deutlich, dass die intensiver behandelten Zellstoffe (niedrige Kappa-Zahlen) anfälliger gegen thermische Vergilbung werden. Ein möglicher Schutz der Polysaccharide gegen Vergilbungsneigung durch den vor der Bleiche eingestellten niedrigen pH-Wert ist nicht zu erkennen.

Zur Beurteilung des Zusammenhangs zwischen der Weißgraderhöhung und Vergilbungstendenz ist in Abbildung 132 die Vergilbungszahl V gegen den Weißgrad der Proben aufgetragen.

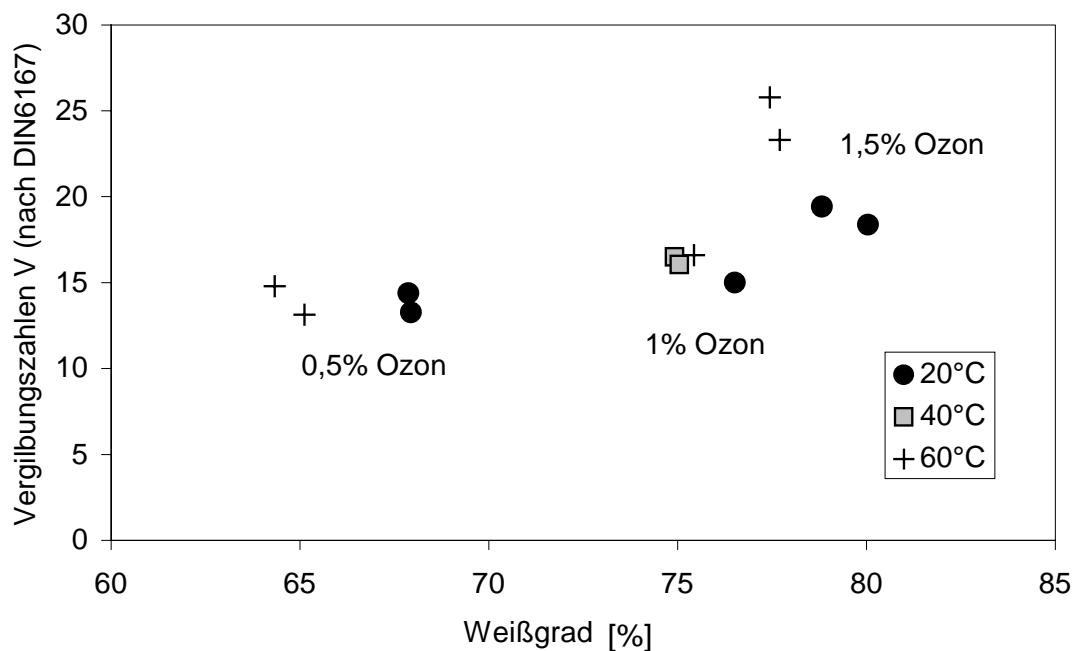


Abbildung 132: Vergilbungszahlen V (nach DIN 6167) gegen den Ausgangsweißgrad der Zellstoffe, die nach einer O-Z-Sequenz erhalten wurden. Thermische Behandlung bei 80°C; 65% rel. Feuchtigkeit und 240h Dauer (Ausgangswerte für Zellstoff nach O-Stufe: Weißgrad = 55,9%; Vergilbungszahl = 5,1).

Für die Bleiche mit 0,5 und 1,0% Ozon zeigt die Vergilbungsneigung nur eine geringe Abhängigkeit von den variierten Versuchsparametern. Die Vergilbung liegt dabei auf einem vergleichbaren Niveau von $V \approx 15$. Dabei zeigen selbst Zellstoffe, die nur mit einer geringen Menge an Ozon gebleicht wurden, eine deutlich höhere Vergilbung als der Ausgangszellstoff nach der O-Stufe ($V=5,1$). Im Falle des erhöhten Einsatzes von 1,5% Ozon/otro Zellstoff erkennt man aber auch einen deutlichen Unterschied zwischen den Zellstoffen, welche bei 20°C und 60°C behandelt wurden. Für dieses gesteigerte Vergilbungsverhalten kann der Abbau bzw. die Schädigung der cellulosischen Bestandteile verantwortlich gemacht werden. Zur besseren Verdeutlichung des Zusammenhanges zwischen thermischer Vergilbung und Kohlenhydratabbau ist in der folgenden Abbildung 133 die Vergilbungszahl gegen die Grenzviskositätszahl aufgetragen.

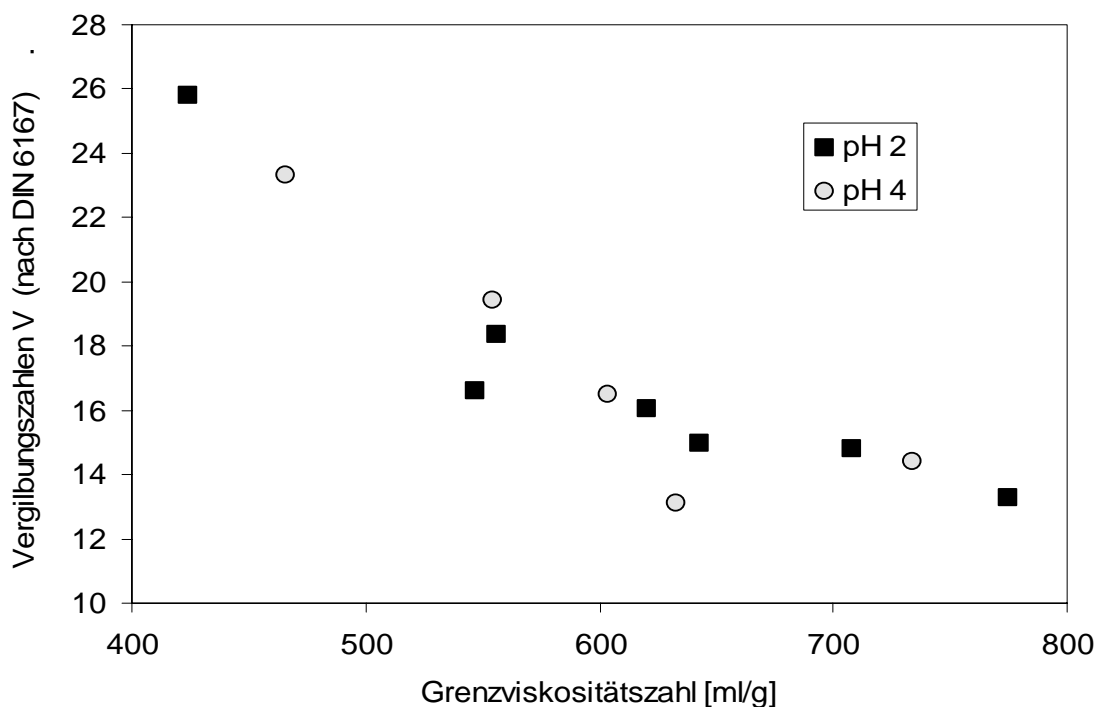


Abbildung 133: Abhängigkeit der Vergilbungszahlen V (nach DIN6167) von der Viskosität der Zellstoffe nach Ozonbehandlung und anschließender thermischer Vergilbung (Alterungsbedingungen: 80°C; 65% rel. Feuchtigkeit und 240h).

Nimmt man die Grenzviskositätszahl als Maß für den Polymerisationsgrad (DP) der Zellstoffprobe an, so ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen DP und der Neigung zur thermischen Vergilbung. Man entdeckt auch hier keine „Zellstoffschonung“ (siehe Abschnitt 5.1.3.2) und eine damit verminderte Neigung zur Vergilbung bei den Zellstoffen, die während der Bleiche einem pH-Wert=2 ausgesetzt waren.

5.2.3.1.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)

In der chlorfreien O-Z-P-Sequenz wird die letzte Stufe (P-Stufe) dazu benutzt, hohe Endweißgrade zu erzielen. Dabei ist es wichtig, dass die erhaltenen Zellstoffe auch eine möglichst hohe Resistenz gegen thermische und lichtinduzierte Vergilbung aufweisen. In Abbildung 134 sind die thermische Vergilbung und die erzielten Weißgrade nach der P-Stufe abgebildet.

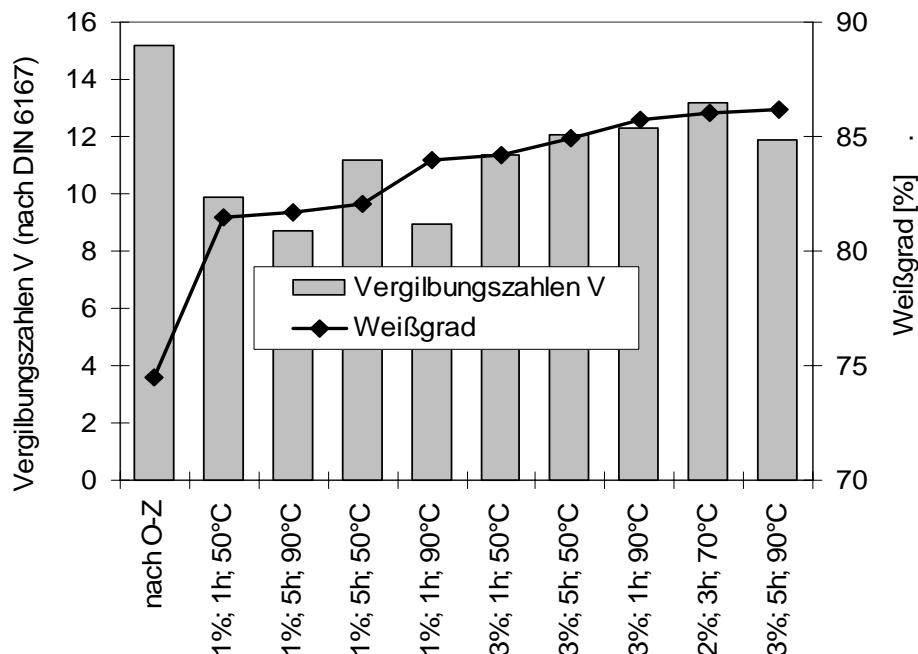


Abbildung 134: Thermische Vergilbung und Ausgangsweißgrad der Zellstoffe, welche mit Peroxid endgebleicht wurden. (Ausgangszellstoff nach O-Z-Sequenz gebleicht).

Für die Zellstoffe, die mit 1% Wasserstoffperoxid und bei einer Reaktionstemperatur von 90°C gebleicht wurden, ergibt sich eine Verbesserung der Ergebnisse gegenüber dem Ausgangszellstoff (O-Z-Sequenz; V=15,2). Versucht man jedoch durch die Endbleiche hochweiße Zellstoffe zu erhalten, so verschlechtert sich deren Vergilbungstendenz wieder. Dies ist bei den Zellstoffen, welche mit 2 und 3% Wasserstoffperoxid/otro Zellstoff gebleicht wurden, der Fall. Bei den Zellstoffen, die mit 3% H₂O₂ und bei einer Temperatur von 90°C gebleicht wurden, zeigt sich aber noch ein gutes Verhältnis zwischen möglichst hohem Endweißgrad bei gleichzeitiger Resistenz gegen thermische Belastung.

Um zu untersuchen, in welchem Maße ein Abbau der Polysaccharide einen Einfluss auf die Vergilbung hat, sind in Abbildung 135 die Vergilbungszahlen V und die Grenzviskositätszahlen wiedergegeben.

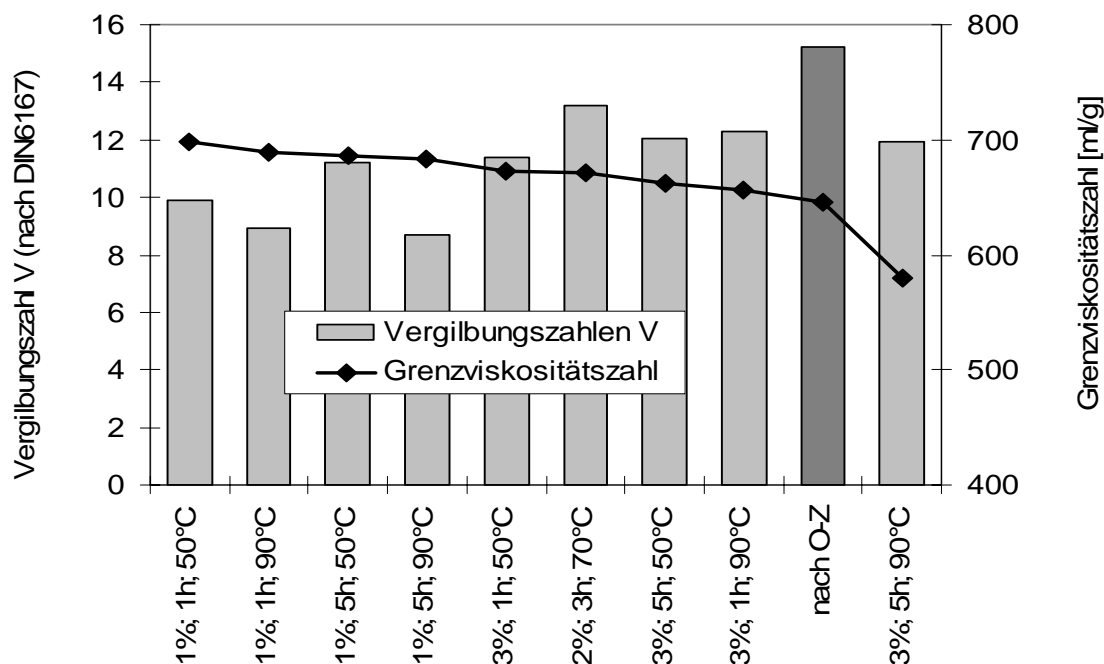


Abbildung 135: Gegenüberstellung der Vergilbungszahlen V nach thermischer Alterung und der Viskosität der Zellstoffe nach O-Z-P-Sequenz.

Bei den Zellstoffen, welche mit 1% Wasserstoffperoxid gebleicht wurden, zeigt sich die geringste Vergilbungstendenz. Dabei zeigen die bei 90°C gebleichten Zellstoffe die niedrigsten Werte. Durch polymeren Abbau und die Bildung von Säuregruppen erhöht sich die Alkalilöslichkeit, wodurch die am stärksten geschädigten Bestandteile herausgelöst werden und im Endprodukt fehlen. Das Herauslösen wird dabei durch höhere Temperaturen (90°C) begünstigt. Dieses Endprodukt weist dann einen höheren mittleren Polymerisationsgrad auf. Trotz erheblicher Viskositätsverluste gerade bei den Zellstoffen, welche bei 90°C und 5h Reaktionsdauer gebleicht wurden, bleibt die Vergilbungstendenz somit ebenfalls auf einem vergleichbaren Niveau.

5.2.3.1.4 Chlorstufe (C)

Durch die klassische Chlorbleiche werden die Cellulosen in den Zellstoffen nur äußerst gering abgebaut. Dies sollte auch dazu führen, dass Papiere aus diesen Zellstoffen eine geringe Tendenz zur thermischen Vergilbung zeigen. In Abbildung 136 sind die Vergilbungszahlen V nach thermischer Belastung für Zellstoffe, welche mit elementarem Chlor delignifiziert wurden, und die zugehörigen Grenzviskositätszahlen abgebildet.

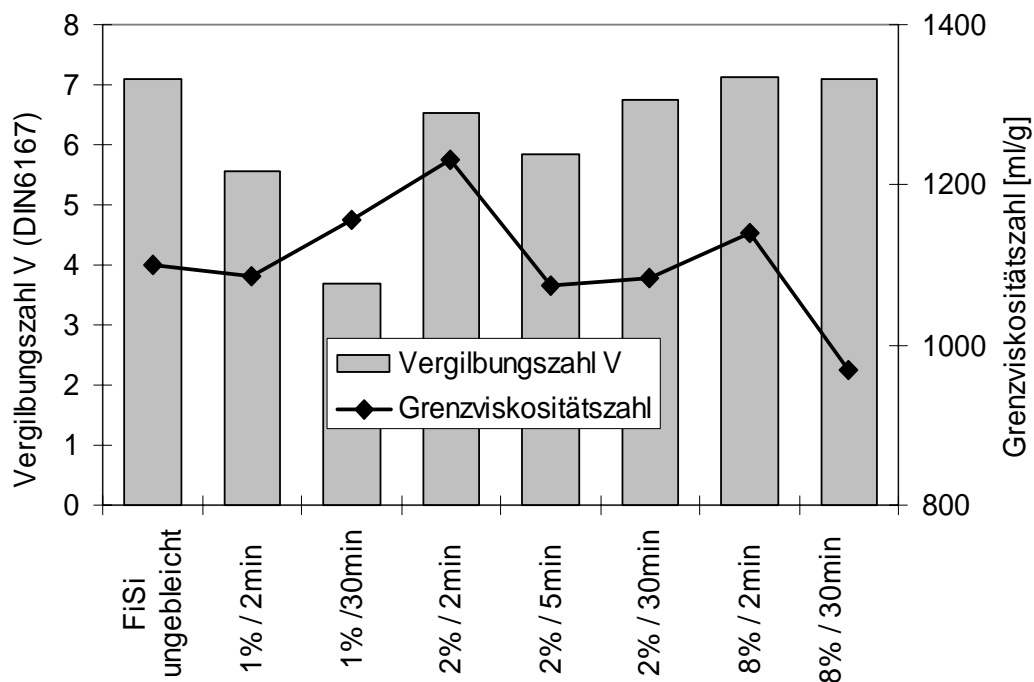


Abbildung 136: Vergilbungszahlen V in Abhängigkeit von der Reaktionszeit der C-Stufen mit denen die Zellstoffe zuvor delignifiziert wurden (FiSi ungebleicht weist eine Vergilbungszahl von 7,1 auf).

Durch die Behandlung mit Chlor wird das thermische Alterungsverhalten nicht maßgeblich beeinflusst. Dabei ist auffällig, dass die Zellstoffe, welche mit nur 1% Chlor behandelt wurden, die besten Vergilbungswerte aufweisen. Für die Zellstoffe, welche mit größerem Bleichmittelzusatz (2% und 8%) behandelt wurden, bleibt die Vergilbungstendenz unverändert. Dabei kann es möglich sein, dass bei diesen intensiveren Behandlungen gleichzeitig sowohl empfindliche Substanzen zerstört als auch wieder vergilbungsempfindliche Gruppen generiert werden. Somit würden sich die Effekte ausgleichen und die Vergilbungstendenz in Summe konstant bleiben.

5.2.3.1.5 Hypochloritstufe (H)

Analog zur P-Stufe (O-Z-P-Sequenz) stellt die hier betrachtete H-Stufe die letzte Möglichkeit dar, den Zellstoffen eine möglichst hohe Alterungsstabilität zu verleihen. In Abbildung 137 sind die Vergilbungszahlen V gegen die Reaktionsdauer der H-Stufe für unterschiedliche Temperaturen und aktivem Chlorzusatz aufgetragen.

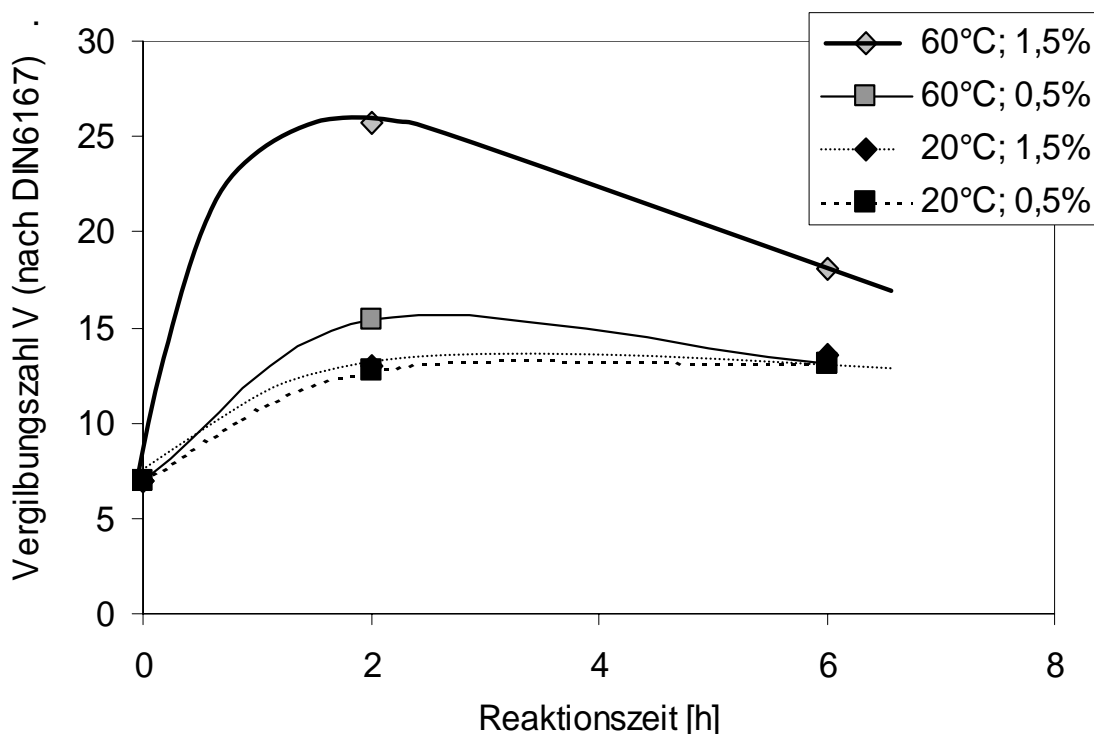


Abbildung 137: Vergilbungszahlen V nach thermischer Vergilbung in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer während der H-Stufe für unterschiedliche Reaktionstemperaturen und Bleichmittelzusätze.

Aus der Abbildung ist zu erkennen, welchen Einfluss die Reaktionsdauer in der Bleichstufe auf die thermische Vergilbung hat. Es ist deutlich ersichtlich, dass die thermische Vergilbung bei Zellstoffen, die bei hohen Temperaturen gebleicht wurden, bei 2h Reaktionszeiten eine deutlich stärkere Tendenz zur Vergilbung besitzen als Zellstoffe, welche unter den gleichen Bedingungen 6h lang gebleicht wurden. Wie aus der Betrachtung der Viskositäten (Kap. 5.1.3.5) ersichtlich ist, besitzen diese Zellstoffe aber auch parallel dazu die niedrigsten Grenzviskositätszahlen, so dass als Grund für die erhöhte Vergilbungsneigung eine starke Schädigung der Celluloseketten unter diesen Bedingungen angenommen werden kann. Wird die Behandlungsdauer bei 60°C länger durchgeführt, so könnten die niedermolekularen Bestandteile besser gelöst werden und effektiver aus den Zellstoffen entfernt werden, was die Vergilbungsneigung wieder herabsetzt.

Um die Effektivität dieser H-Stufe zu untersuchen, sind in Abbildung 138 die Vergilbungszahlen V und die Weißgrade abgebildet.

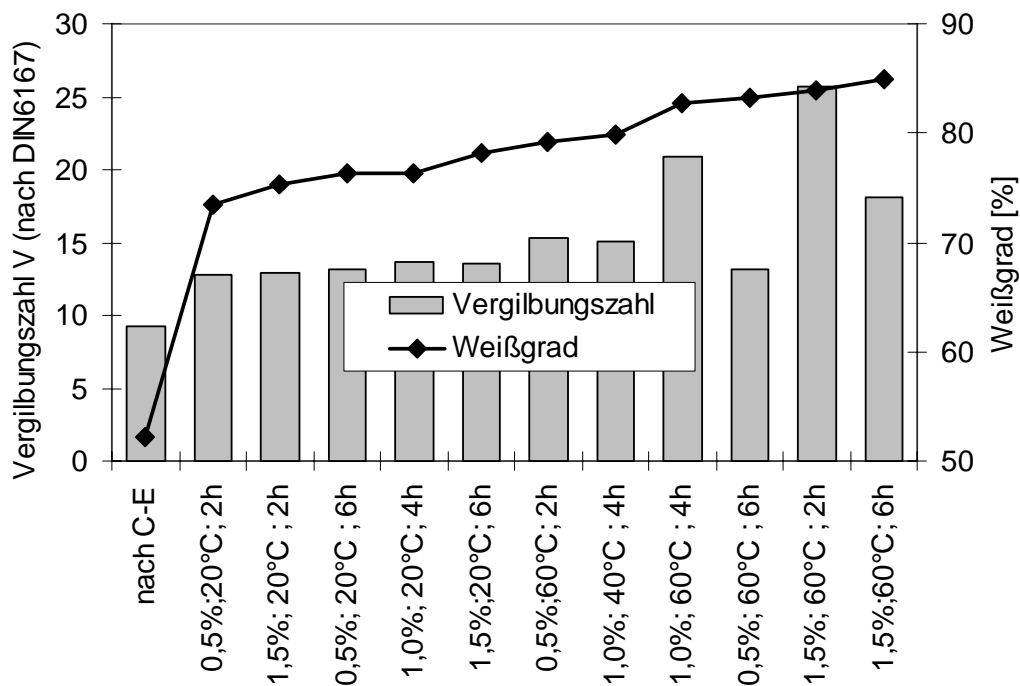


Abbildung 138: Gegenüberstellung der Vergilbungszahlen V nach thermischer Vergilbung und des Weißgrades von Zellstoffen, welche mit einer C-E-H-Sequenz gebleicht wurden.

Für die bei niedrigen Temperaturen gebleichten Zellstoffe liegt die Vergilbungstendenz auf einem vergleichbaren Niveau. Weder eine Steigerung der Menge an aktivem Chlor noch die Erhöhung der Reaktionsdauer schlagen sich auf die Vergilbungstendenz nieder. Anders verhalten sich die Zellstoffe, welche bei einer hohen Temperatur gebleicht wurden. Hier steigt die Vergilbung mit einer Erhöhung des Einsatzes an aktivem Chlor stark an. Vergleicht man dabei die Bleichstufen mit kürzerer und längerer Reaktionsdauer, ist auffällig, dass die bei 6h gebleichten Zellstoffe einen wesentlich höheren Weißgrad aufweisen und gleichzeitig resistenter gegen thermische Vergilbung sind. Dies lässt die Vermutung zu, dass durch die langen Reaktionszeiten eine intensivere Extraktion der fragmentierten, niedermolekularen Bruchstücke stattfindet. Diese werden entfernt, erhöhen somit den Weißgrad und stehen für die Vergilbung nicht mehr zur Verfügung.

Um zu untersuchen, inwieweit der Abbau der Polysaccharide eine Rolle spielt, sind in Abbildung 139 die Vergilbungszahlen nach thermischer Belastung und die Grenzviskositätszahl aufgetragen.

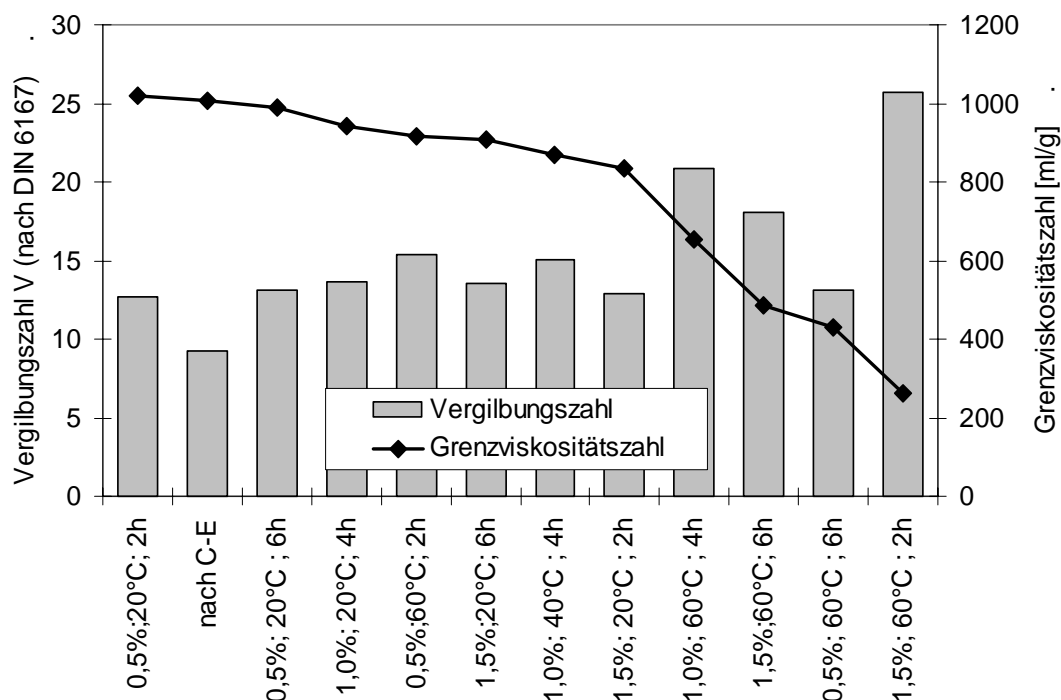


Abbildung 139: Gegenüberstellung der Vergilbungszahlen V nach thermischer Belastung und der Grenzviskositätszahlen von Zellstoffen, welche mit einer C-E-H-Sequenz gebleicht wurden.

In der Tendenz zeigt sich, dass die Vergilbung direkt mit der Grenzviskositätszahl der Zellstoffe, also der Kettenlänge der Cellulosen, zusammenhängt. Ein deutliche Ausnahme bildet der Vergilbungswert für den Zellstoff, der unter den Bedingungen 0,5% aktives Chlor/otro Zellstoff, 6h Reaktionsdauer und 60°C Reaktionstemperatur gebleicht wurde. Bei diesen Reaktionsbedingungen ist das Bleichmittel am Ende der Reaktion vollständig verbraucht. Da die H-Stufe aber unter alkalischen Bedingungen durchgeführt wird, werden cellulosische Bestandteile angegriffen und fragmentiert. Diese Bruchstücke werden dann unter den alkalischen Bedingungen aus den Zellstoffen extrahiert und tragen nicht mehr zu einer stärkeren Vergilbung bei.

5.2.3.1.6 Gesamtbetrachtung der thermischen Vergilbung

Zur zusammenfassenden Betrachtung der thermischen Vergilbungsneigung sind in Abbildung 140 und Abbildung 141 die Vergilbungszahlen V nach thermischer Vergilbung gegen die Grenzviskositätszahlen für die unterschiedlichen Bleichstufen aufgetragen.

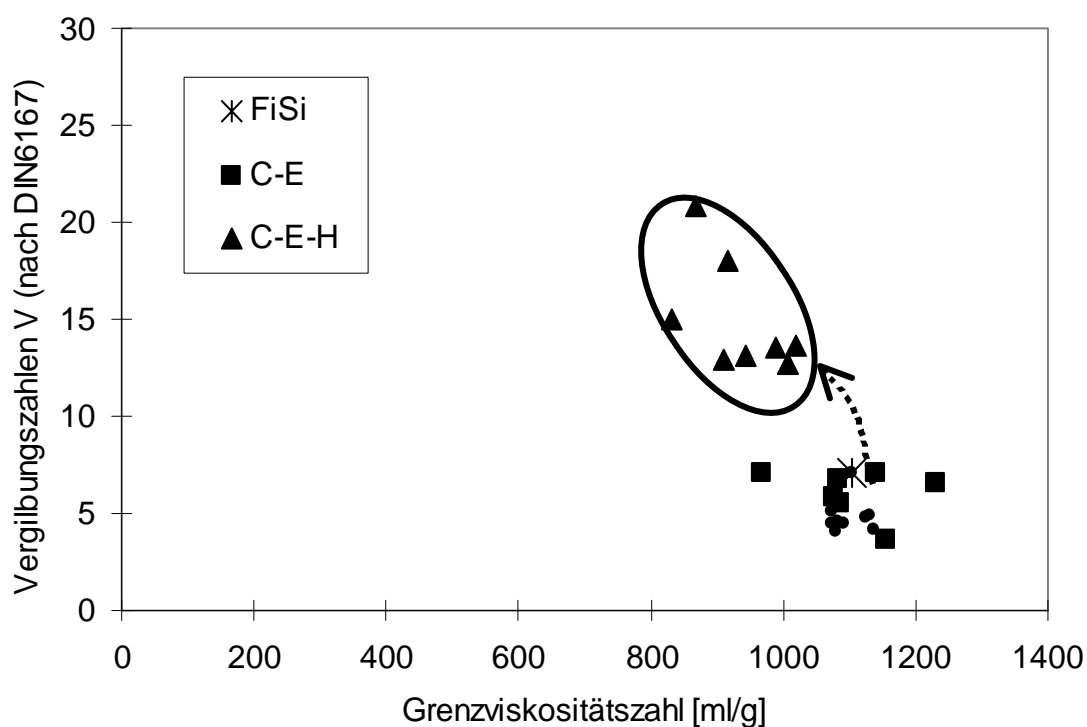


Abbildung 140: Auftragung der thermischen Vergilbung gegen die Grenzviskositätszahl für die Zellstoffe nach den Bleichstufen mit chlorhaltigen Chemikalien.

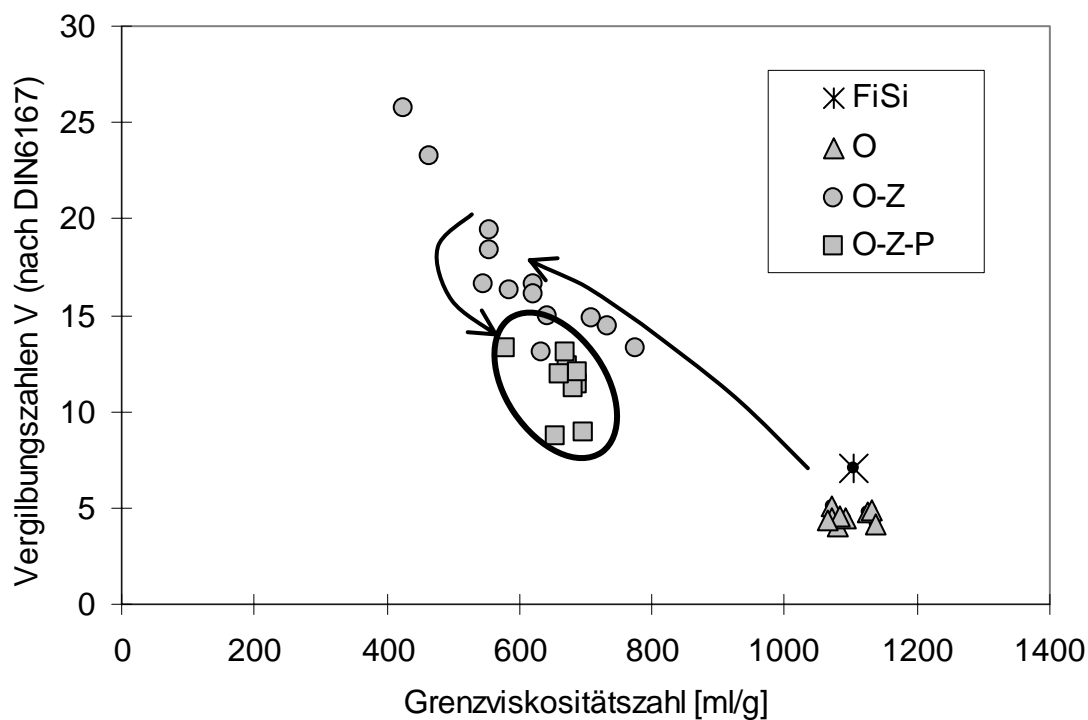


Abbildung 141: Auftragung der thermischen Vergilbung gegen die Grenzviskositätszahl für die Zellstoffe nach den Bleichstufen mit chlorhaltigen Chemikalien.

Ausgehend vom Fichtensulfitzellstoff werden sowohl Grenzviskositätszahl als auch Vergilbungstendenz durch die ersten Stufen (C-E und O-Stufe) der jeweiligen Bleichsequenzen nur unwesentlich beeinflusst. Deutliche Veränderungen werden erst nach den Bleichstufen mit Ozon, Wasserstoffperoxid und Hypochlorit beobachtet. Durch die jeweils zweiten Stufen (Z- und H-Stufe) der unterschiedlichen Bleichsequenzen werden sowohl die Grenzviskositätszahl als auch die Vergilbungsresistenz deutlich vermindert. Dabei schneidet die Bleiche mit Ozon schlechter ab als die Bleiche mit Hypochlorit. Auf der Seite der sauerstoffbasierenden Bleichmittel ergibt sich aber durch die Wasserstoffperoxidstufe eine Verbesserung der thermischen Vergilbung, so dass als Endzellstoff zwar ein Zellstoff mit niedrigerer Grenzviskositätszahl, aber mit besserer Vergilbungsneigung resultiert.

5.2.3.2 Lichtinduzierte Vergilbung

Die lichtinduzierte Vergilbung wird in einem Schnellbewitterungsgerät simuliert. Dabei wurden die Proben mit UVB-Licht bestrahlt. Die Proben wurden über einen Zeitraum von 15, 30, 60, 120 und 240h belichtet. Anschließend wurden sie klimatisiert und der Weißgrad und die Normfarbwerte X,Y,Z bestimmt. Die Berechnung der Vergilbung wurde dann nach DIN 6167 durchgeführt.

5.2.3.2.1 Alkali/Sauerstoffstufe (O)

Durch die alkalische Sauerstoffstufe werden bis zu 50% des Lignins aus den Zellstoffen entfernt. In Abbildung 142 sind die Vergilbungszahlen der mit Sauerstoff gebleichten Zellstoffe nach lichtinduzierter Vergilbung gegen die Kappa-Zahl aufgetragen.

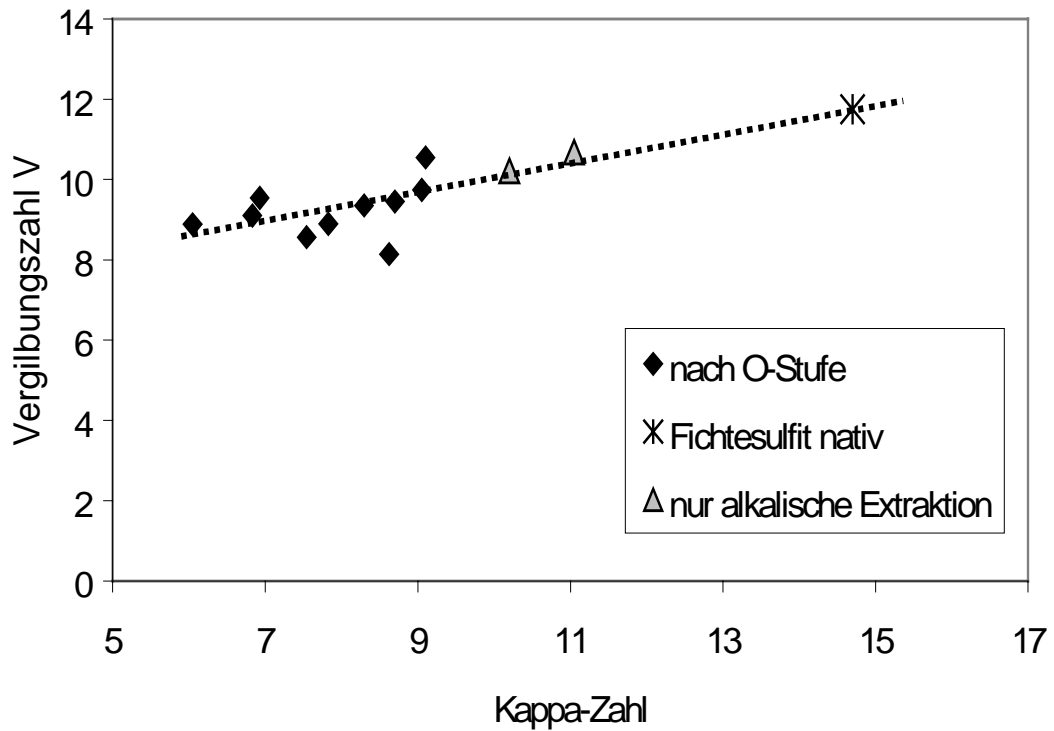


Abbildung 142: Auftragung der Vergilbungszahlen V nach der lichtinduzierten Vergilbung von Papieren, welche mit Hilfe einer O-Stufe gebleicht wurden.

Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass durch Reduzierung der Kappa-Zahl auch eine leichte Verminderung der Vergilbungseigung erzielt wird.

In Abbildung 143 sind die Vergilbungszahlen gegen die Reaktionstemperatur, bei der die Zellstoffe in der O-Stufe delignifiziert wurden, aufgetragen.

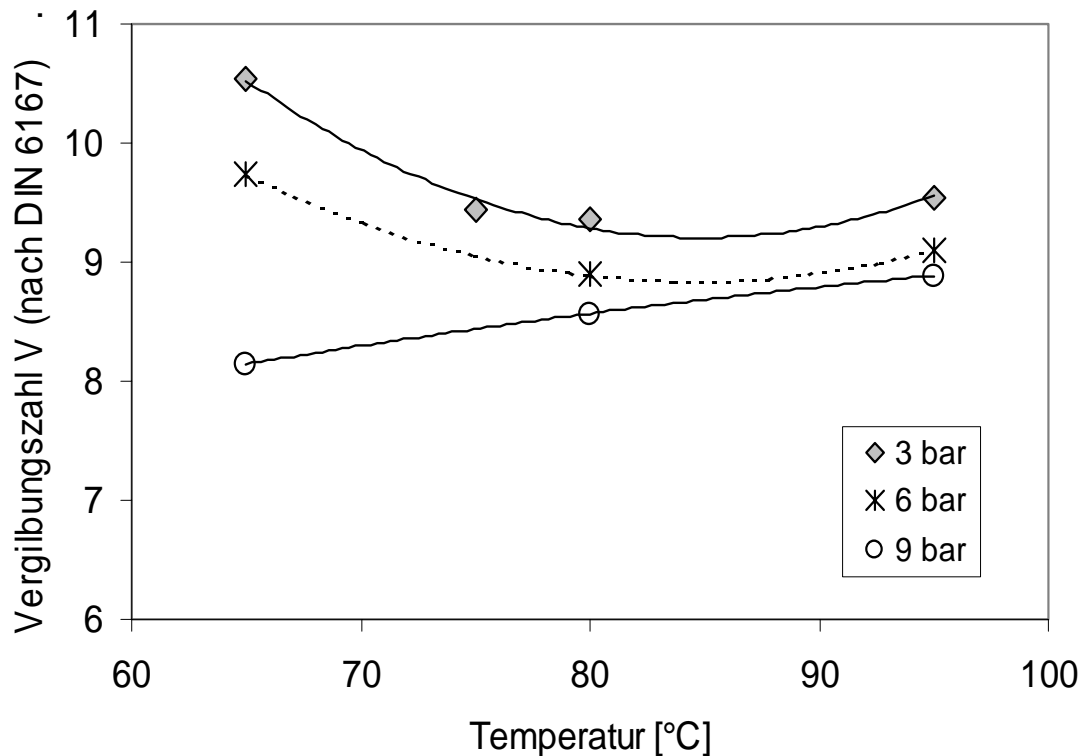


Abbildung 143: Auftragung der lichtinduzierten Vergilbungszahlen gegen die Temperatur bei der die Zellstoffe in der O-Stufe behandelt wurden.

Dabei ist zu erkennen, dass die niedrigeren Vergilbungszahlen erst bei erhöhten Bleichtemperaturen aufzufinden sind. Dies kann daran liegen, dass bei diesen Temperaturen vermehrt Polyosen abgebaut werden und deren Austrag aus den Zellstoffen größer ist. Folglich liefern auch die Polyosen vermutlich einen Beitrag zur lichtinduzierten Vergilbung. Ein weiterer Beitrag zur Senkung der Vergilbungstendenz könnte sein, dass die durch die O-Stufe „anoxidierten“ Ligninbausteine nicht mehr zur lichtinduzierten Vergilbung beitragen.

5.2.3.2.2 Ozonstufe (Z)

Nach der O-Stufe stellt die Z-Stufe die erste Behandlung dar, die den Weißgrad entscheidend beeinflusst. In Abbildung 144 sind die Vergilbungszahlen der Zellstoffe nach der O-Z-Sequenz gegen ihre Kappa-Zahl aufgetragen.

Vergilbungszahlen V

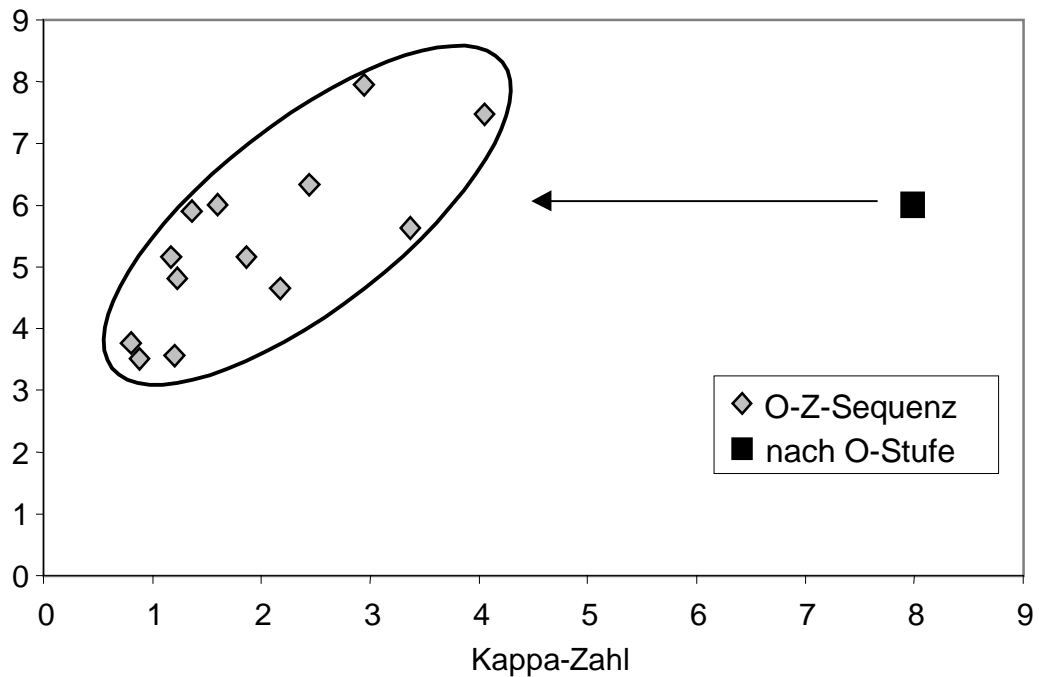


Abbildung 144: Auftragung der Vergilbungszahlen V nach lichtinduzierter Vergilbung der Zellstoffe, welche durch eine O-Z-Sequenz gebleicht wurden, gegen die Kappa-Zahl.

Häufig lässt sich die Aussage treffen, dass durch eine Reduzierung der Kappa-Zahl die Vergilbungstendenz verbessert wird. Hier ist jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Kappa-Zahl und der Vergilbung zu finden.

Wie intensiv das lichtinduzierte Vergilbungsverhalten durch die O-Z-Sequenz in bezug auf die Weißgraderhöhung ist, geht aus Abbildung 145 hervor.

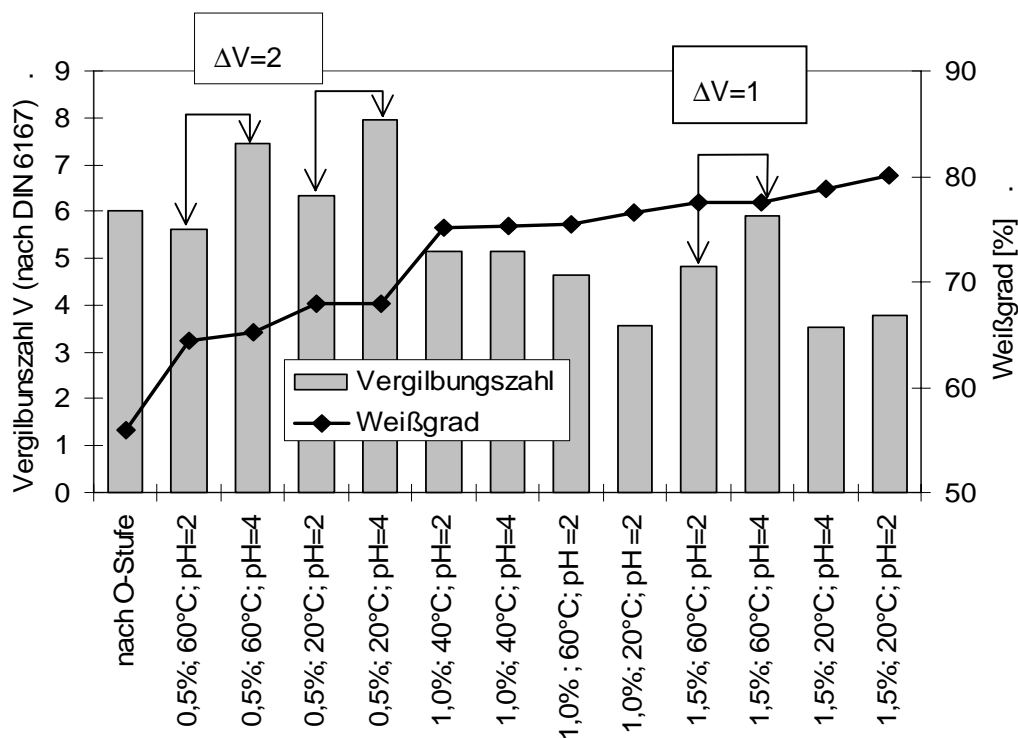


Abbildung 145: Auftragung der Vergilbungszahl V nach lichtinduzierter Vergilbung und des Weißgrades von Zellstoffen, die durch eine O-Z-Sequenz gebleicht wurden.

In dem in Abbildung 145 gezeigten Diagramm ist zu erkennen, dass der pH-Wert für die Entwicklung des Weißgrades keinen größeren Einfluss hat. Für die bei niedrigem Ozonzusatz gebleichten Zellstoffe ergibt sich bei vergleichbarem Weißgrad eine erhöhte Vergilbungszahl V von jeweils ca. 2 Einheiten (abhängig vom pH-Wert während der Bleiche). Bei den mit höherem Ozonzusatz und erhöhter Temperatur gebleichten Zellstoffen verringert sich dieser Unterschied auf eine Vergilbungszahleinheit. Für die Zellstoffe, welche die höchste Weißgraderhöhung aufweisen (1,5% Ozon und 20°C), liegen sowohl der Weißgrad als auch die Vergilbung auf einem vergleichbaren Niveau. Der pH-Wert wird aus Gründen der Celluloseschonung in der Industrie möglichst niedrig eingestellt. Er spielt für die primäre Entwicklung von Weißgrad (s. Kap. 5.2.3.1.2) und Viskosität (s. Kap. 5.1.3.2) nur eine untergeordnete Rolle. Trotzdem muss man davon ausgehen, dass es zur Generierung von Gruppen kommt, welche die strahleninduzierte Vergilbung unterstützen. Von entscheidender Bedeutung sind neben der mehr oder weniger geschädigten Cellulose noch der Gehalt und die Struktur des im Zellstoff befindlichen Restlignins.

5.2.3.2.3 Wasserstoffperoxidstufe (P)

Anders als bei den Zellstoffen nach der O- und Z-Stufe ist in den endgebleichten Zellstoffen nur ein äußerst geringer Anteil an Restlignin zu finden. Daher ist davon

auszugehen, dass eine Vergilbung hier nicht mehr primär durch das Lignin ausgelöst wird. In Abbildung 146 sind die Vergilbungszahlen nach lichtinduzierter Vergilbung gegen die Behandlungsdauer der P-Stufe aufgetragen.

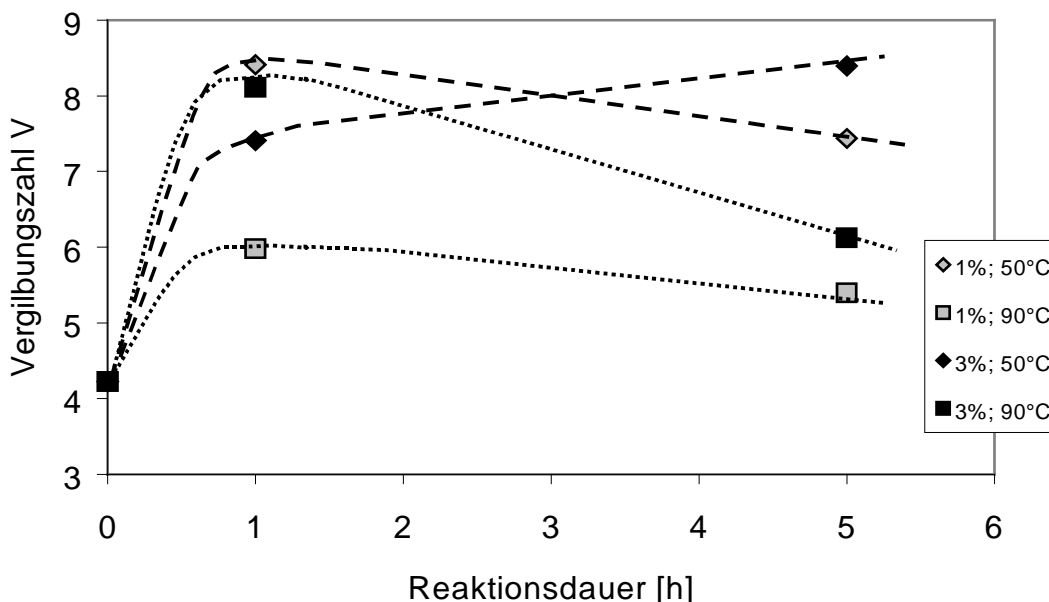


Abbildung 146: Vergilbungszahlen V nach lichtinduzierter Vergilbung in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer während der Endbleiche mit Wasserstoffperoxid für unterschiedliche Reaktionstemperaturen und Bleichmittelzusätze.

Bei einer Gesamtbetrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass die Werte für die bei 90°C gebleichten Zellstoffe in Vergleich zu den Zellstoffen, welche unter Bedingungen bei 50°C gebleicht wurden, günstiger in ihrer Vergilbungstendenz abschneiden. Beim Verlauf der Bleichen bei 90°C ist auffällig, dass die Vergilbung zu Beginn der Bleiche ansteigt, bei längeren Behandlung aber wieder absinkt. Bei den Zellstoffen, welche bei niedrigen Temperaturen (50°C) gebleicht wurden, ist das Absinken der Vergilbung mit länger werdender Bleiche nicht bzw. nur gering festzustellen. Eine mögliche Ursache für die verminderte Vergilbung bei erhöhter Temperatur könnte die stärkere extraktive Wirkung bei hohen Temperaturen sein. Dadurch werden Bruchstücke, seien es Lignin- oder Cellulosebausteine, effektiver aus den Faserstoffen entfernt.

5.2.3.2.4 Chlorstufe (C)

Durch die C-E-Stufe wird die effektivste Entfernung von Lignin aus den Faserstoffen erreicht. In Abbildung 147 sind die Vergilbungszahlen nach lichtinduzierter Vergilbung gegen die Kappa-Zahl, welche nach der C-E-Sequenz bestimmt wurden, aufgetragen.

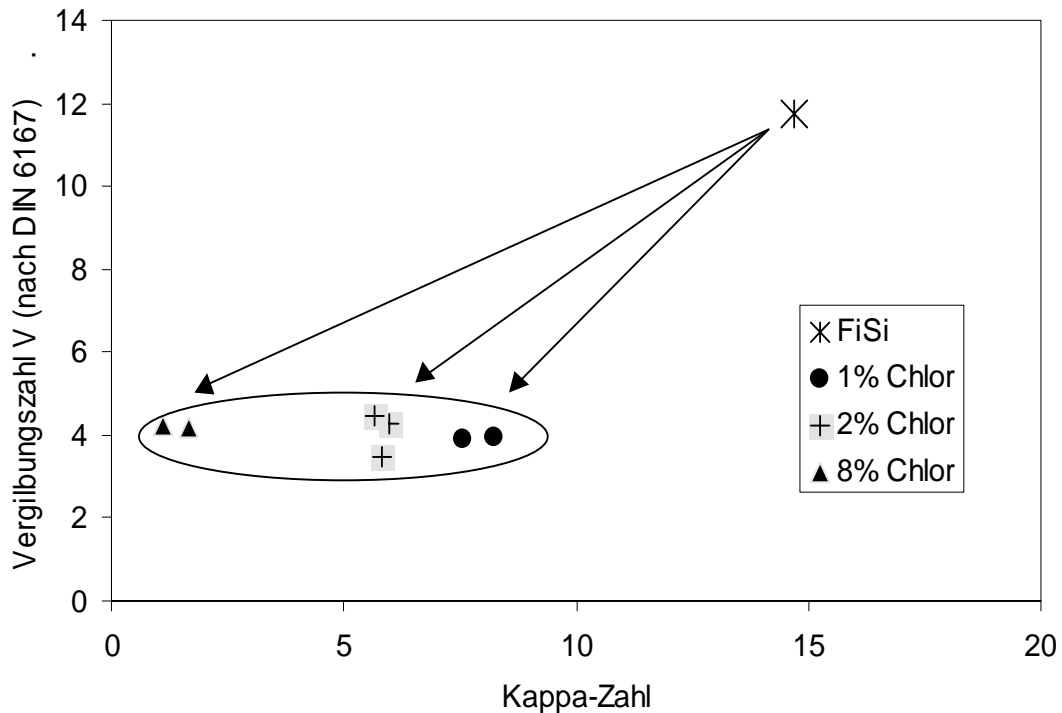


Abbildung 147: Auftragung der Vergilbungszahlen nach lichtinduzierter Vergilbung gegen die Kappa-Zahlen, welche nach einer Delignifizierung der Zellstoffe mit Chlor erreicht wurden.

Durch eine Delignifizierung mittels elementarem Chlor ist eine deutliche Verringerung der Vergilbungsanfälligkeit der Papiere zu registrieren. Die Vergilbungswerte liegen dabei unabhängig von den Versuchsparametern auf einem vergleichbaren Niveau. Eine Anhängigkeit von der Kappa-Zahl ist nicht festzustellen.

5.2.3.2.5 Hypochloritstufe (H)

Durch die Chlordelignifizierung wurde bereits die größte Menge des Lignins aus den Zellstoffen entfernt. Wie jedoch schon in den vorherigen Kapiteln festgestellt wurde, ist die Selektivität in der daran anschließenden H-Stufe begrenzt. Dabei spielen die Versuchsparameter für nahezu alle Messgrößen eine entscheidende Rolle. In Abbildung 148 sind die Vergilbungszahlen nach lichtinduzierter Vergilbung der Zellstoffe gegen die Behandlungsdauer der H-Stufe aufgetragen.

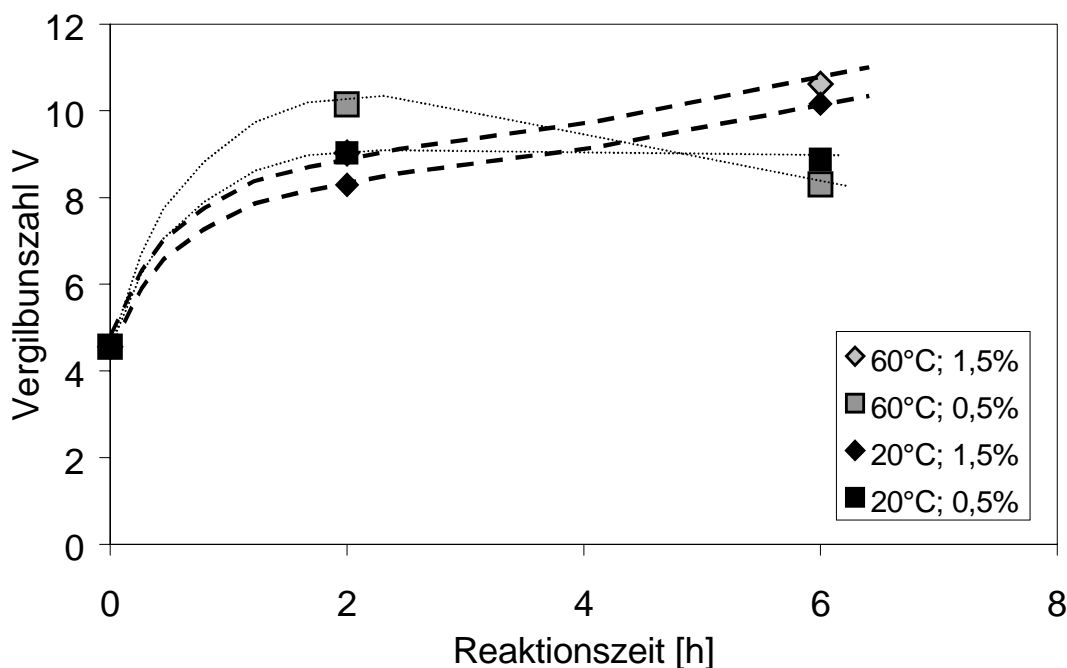


Abbildung 148: Vergilbungszahlen V nach lichtinduzierter Vergilbung in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer während der H-Stufe für unterschiedliche Reaktionstemperaturen und Bleichmittelzusätze.

Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass es durch die Behandlung mit Hypochlorit zu einer Verschlechterung der Vergilbung kommt. Der Grund für die Vergilbung dieser nach einer C-E-H-Sequenz gebleichten Zellstoffe kann aber kaum der geringe noch vorhandene Restligningehalt in den Zellstoffen sein. Für die Bleichen mit 0,5% Aktivchlorzusatz ist festzustellen, dass nach einem starken Anstieg zu Beginn der Bleiche sich die Zellstoffe in ihrer Vergilbungstendenz wieder „erholen“. Bei Zellstoffen, welche mit 1,5% Aktivchlor gebleicht wurden, ist eine kontinuierliche Verschlechterung der Vergilbung zu erkennen. Eine Erklärung könnte sein, dass die unselektive Reaktion des Bleichmittels niedermolekulare Cellulosebruchstücke generiert, die eine hohe Tendenz zur Vergilbung haben. Bei niedrigem Bleichmittelzusatz werden diese Gruppen nur am Anfang der Bleiche gebildet und bei längerer Behandlung dann in erhöhtem Maß extrahiert. Wird die Bleiche mit einem hohen Zusatz an Bleichmittel durchgeführt, so werden fortlaufend neue niedermolekulare Bruchstücke generiert, welche die Vergilbung kontinuierlich ansteigen lassen.

5.2.3.2.6 Gesamtbetrachtung der lichtinduzierten Vergilbung

Zur Gesamtbetrachtung der lichtinduzierten Vergilbung sind in Abbildung 149 (O-Z-P-Sequenz) und Abbildung 150 (C-E-H-Sequenz) die Vergilbungszahlen nach lichtinduzierter Vergilbung gegen die Kappa-Zahl für die Zellstoffe, welche mit jeweiligen Bleichsequenzen gebleicht wurden, aufgetragen.

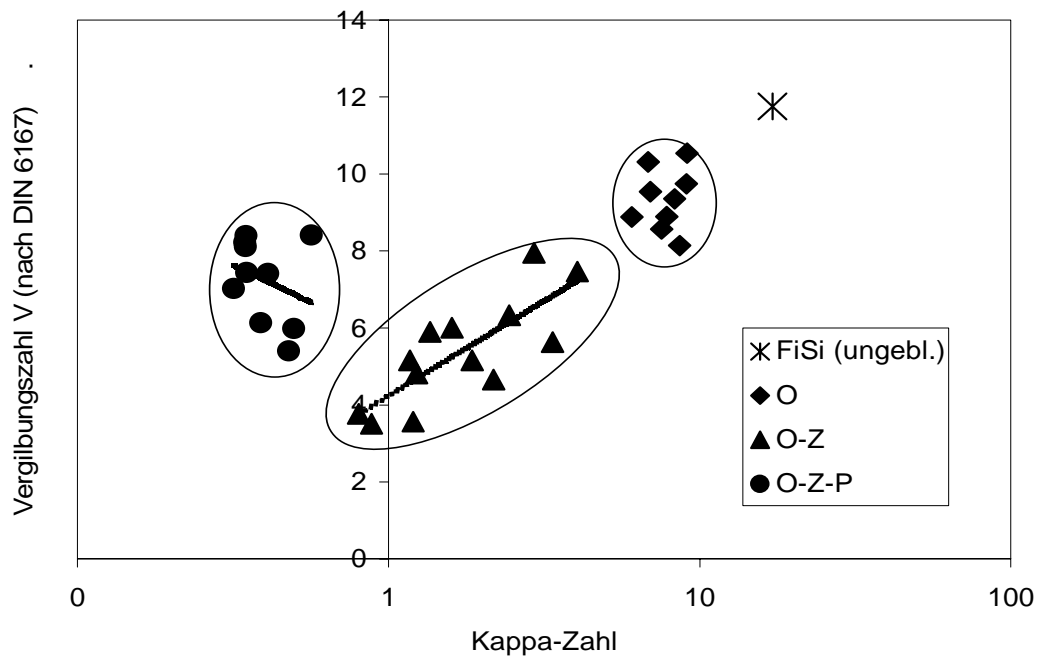


Abbildung 149: Zusammenhang zwischen den Vergilbungszahlen nach lichtinduzierter Vergilbung und der Kappa-Zahl für die Zellstoffe nach O-Z-P-Bleiche.

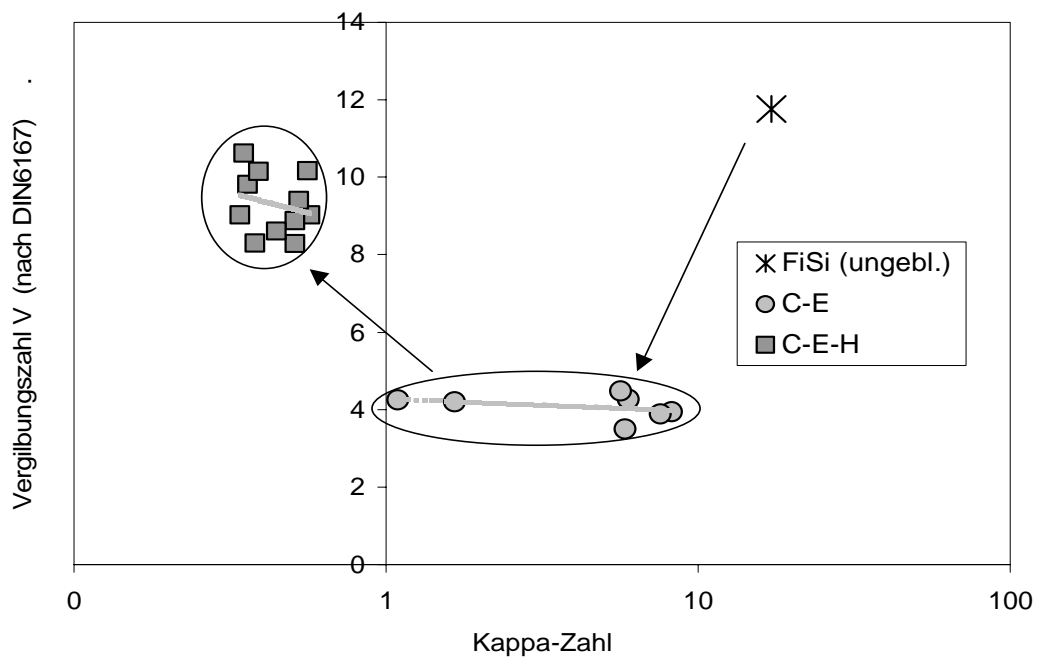


Abbildung 150: Zusammenhang zwischen den Vergilbungszahlen nach lichtinduzierter Vergilbung und der Kappa-Zahl für die Zellstoffe nach C-E-H-Bleiche.

In den ersten Bereichen der Bleiche (Kappa-Zahl > 1) ist festzustellen, dass durch die Delignifizierung eine effektive Verminderung der UV-Vergilbung erzielt werden kann. Bei den Zellstoffen, welche mit Chlor behandelt wurden, zeigt sich dabei schon eine gute Resistenz, obwohl die Kappa-Zahl noch relativ hoch ist. Werden aber hohe Endweißgrade (Kappa-Zahlen < 1) gefordert, so verschlechtert sich durch die Peroxid- oder Hypochloritbleichstufe die Vergilbungstendenz wieder. Dabei ergibt sich aber für die Zellstoffe, die mit einer O-Z-P-Sequenz gebleicht wurden, eine deutlich bessere Widerstandsfähigkeit gegen die lichtinduzierte Vergilbung. Dort hat der V-Wert nur eine Größe von $V=5-9$. Im Gegensatz dazu liegen die V-Werte nach der H-Stufe zwischen $V=8$ und 11. Es zeigt sich, dass die sauerstoffgebleichten Zellstoffe eine bessere Resistenz gegen lichtinduzierte Vergilbung besitzen.

6 Experimenteller Teil

6.1 *Verwendeter Zellstoff*

Der für die Bleichen eingesetzte Zellstoff war ein ungebleichter Fichtensulfit-Zellstoff, der von der Fa. PWA Mannheim zur Verfügung gestellt wurde. Der Zellstoff wurde der laufenden Fertigung bei der Eindickertrommel nach Waschung und Sortierung mit einer Stoffdichte von ca. 10% entnommen. Die Wäsche erfolgte an dieser Stelle des Produktionsprozesses mit den filtrierten Abwässern der Bleichstufe. Daher ist eine unbekannte Menge an Wasserstoffperoxid in dem entnommenem Zellstoff vorhanden. Um die laufende Reaktion abubrechen, wurde der Zellstoff durch Zugabe von Leitungswasser gekühlt und in Portionen von 3-4kg mit kaltem Leitungswasser über einem Papiermaschinensieb bis zum Erhalt von farblosem klarem Ablauf gewaschen. Zur intensiven Reinigung des Ausgangszellstoffes wurde er portionsweise mit entionisiertem Wasser (ca. 1kg Zellstoff auf 10l Wasser) im Hydropulper (1min pro Portion) gewaschen und mit einer Wäschezentrifuge abgeschleudert. Der so gewaschene Zellstoff wurde mit einer Stoffdichte von ca. 35% im Kühlraum (ca. 5°C) gelagert.

6.2 *Herstellung der Bleichmittel*

Sauerstoff: Sauerstoff wurde einer Stahlbombe in 99%iger Reinheit entnommen.

Wasserstoffperoxid: H_2O_2 wurde in ca. 30 Gew.-%iger Lösung verwendet. Um die Zersetzung des Peroxids zu verhindern, wurde die Lösung in lichtgeschützter PE-Flasche im Kühlschrank aufbewahrt. Vor der Verwendung wurde der genaue Gehalt des Peroxids titrimetrisch bestimmt.

Ozon: Zur Ozonherstellung wurde ein Laborozongenerator verwendet. Vor Verwendung des erzeugten Ozons wurde der Ozongenerator 30min betrieben, so dass sich die Ozonerzeugung stabilisierte. Bei allen Versuchen wurde die selbe Einstellung am Ozongenerator verwendet. Die Menge des benötigten Ozons für die unterschiedlichen Versuche wurde über die Dauer der Zumischung geregelt. Vor den Versuchen wurde die erzeugte Ozonmenge pro Zeiteinheit iodometrisch bestimmt.

Chlorwasser: Chlorwasser wird durch Einleiten von elementarem Chlor aus einer Gasflasche in deionisiertes Wasser hergestellt. Da die Lösung leicht Chlor abgibt, wird die Chlormenge vor jeder Chlorbleiche neu bestimmt.

Natriumhypochloritlösung: Natriumhypochlorit wird durch Zusammengeben der entsprechenden Menge Natronlauge und Chlorwasser hergestellt.

Um die alkalische Reaktion (pH-Wert > 9) der Bleichflotte über die Reaktionsdauer zu gewährleisten, muss Natriumhydroxid in einem molaren Überschuss von 25% vorhanden sein. Für 1g Chlor werden somit 1,41g Natriumhydroxid benötigt.

Zur Herstellung der Natriumhydroxidlösung wird die berechnete Menge Natriumhydroxid (entsprechend der erforderlichen Menge an Aktiv-Chlor) in Wasser gelöst. Zu der Natronlauge gibt man die dem Flottenverhältnis in der Bleiche benötigte Menge Wasser hinzu (Stoffdichte für die H-Stufe: 5%). Anschließend wird die berechnete Menge an Chlorwasser hinzugegeben.

6.3 Durchführung der Bleichen

6.3.1 Durchführung der alkalischen Sauerstoffstufe (O-Stufe)

Zur Durchführung der Sauerstoffbleichen wurde eine Druckapparatur verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 151 wiedergegeben.

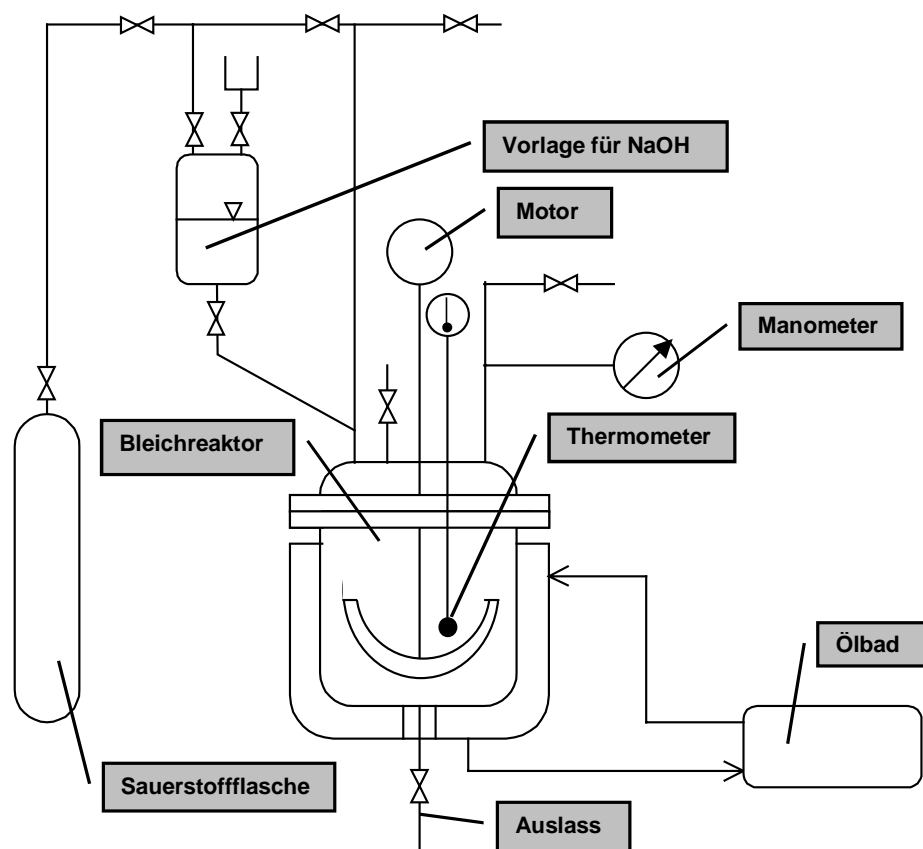


Abbildung 151: Schematischer Aufbau der Druckapparatur für die Sauerstoffbleiche.

Für die Bleiche wurde eine entsprechende Menge von 50g otro Zellstoff in feuchtem Zustand in den Druckreaktor eingebracht. Anschließend wurde der Reaktor mit der entsprechenden Menge an Wasser gefüllt, so dass die Gesamtwassermenge (Wasser im Zellstoff + zugesetztes Wasser) 950ml beträgt. Mit Hilfe des Ölbad es wurde die Faserstoffsuspension auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Zur besseren Wärmeübertragung im Reaktor wurde beim Aufheizen der Zellstoff gelegentlich durchmischt. Nach vollständigem Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Apparatur mit Sauerstoff gespült und anschließend mit Hilfe eines Überdruckes Natronlauge (1g NaOH in 50ml Wasser gelöst) zugemischt. Der Zeitpunkt der Zumischung entspricht dabei dem Reaktionsbeginn. Über eine Dauer von 30min wurde unter Rühren mit 300U/min der entsprechende Sauerstoffüberdruck gehalten. Nach Ablauf der Reaktionszeit von 30min wurde der Zellstoff noch weitere 60min ohne Überdruck temperiert und gleichzeitig gerührt. Nach einer Gesamtzeit von 90min wurde der Reaktor durch Spülen mit Wasser entleert. Die Zellstoffsuspension wurde auf ein Volumen von 2000ml mit Wasser aufgefüllt, 60s mit Hilfe des Blitzmischers aufgeschlagen und anschließend mit Leitungswasser über einem Papiermaschinensieb bis zur Neutralität gewaschen. Nach 15min Schleudern wurde der Zellstoff im PE-Beutel zur weiteren Verarbeitung im Kühlschrank aufbewahrt.

6.3.2 Durchführung der Ozonstufe (Z-Stufe)

Die Zellstoffbleiche mit Ozon wurde im Hochkonsistenzbereich (HC-Bereich) durchgeführt. Dabei hat der Zellstoff einen Trockengehalt von ca. 40%. Zur Durchführung der Reaktionen wurde die in Abbildung 152 schematisch skizzierte Apparatur verwendet. Die Reaktion der Zellstoffe mit dem ozonhaltigen Gemisch wurde dabei im Kolben eines modifizierten Rotationsverdampfers durchgeführt.

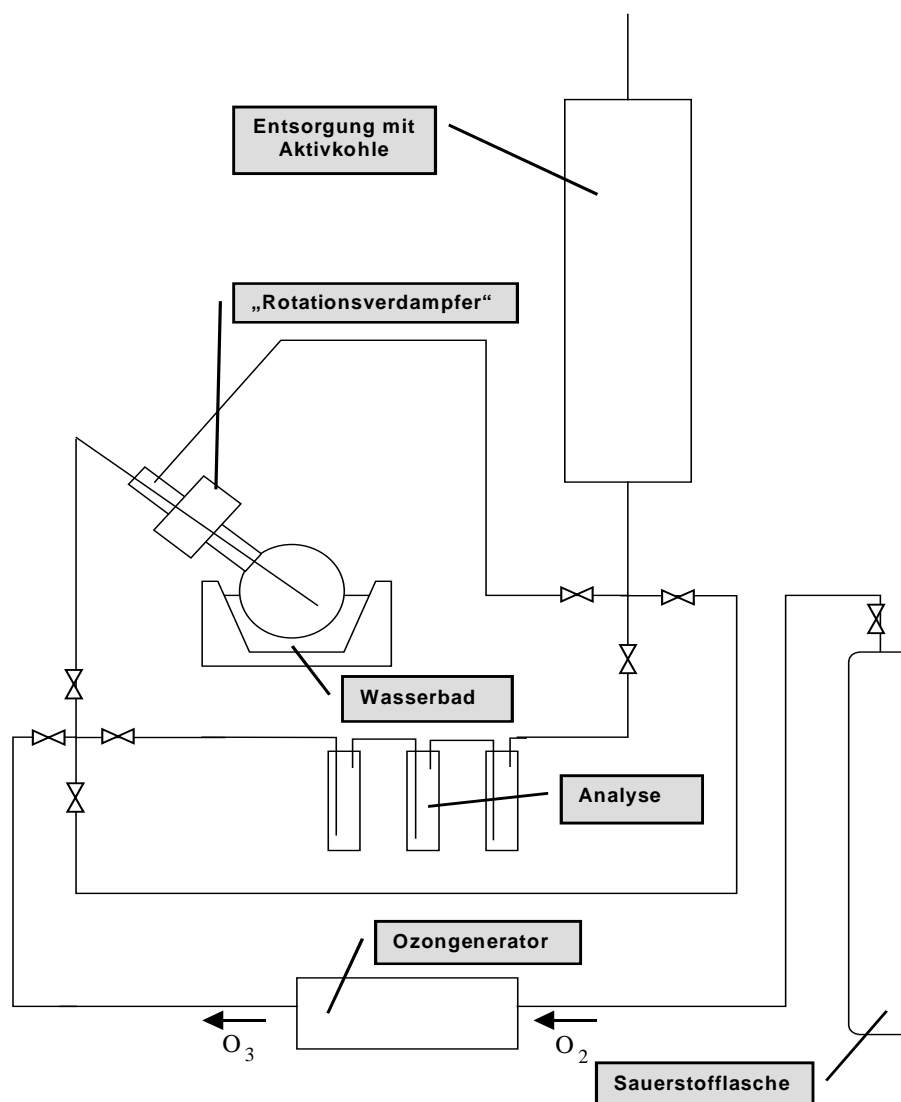


Abbildung 152: Schematische Skizze der Ozonbleichanlage.

Zur Herstellung des Ozons wird Sauerstoff aus einer Druckgasflasche entnommen und mittels eines Ozongenerators zu einem Sauerstoff/Ozon-Gemisch gewandelt. Nach der Ozongenerierung bestehen drei Möglichkeiten des Durchflusses durch die Apparatur. Der erste Weg beschreibt einen Bypass, der das ozonhaltige Gemisch direkt der Entsorgung (Aktivkohleschüttung) zuführt. Zur Sicherstellung von konstanten Ozondurchflüssen während der Reaktionen wurde der Ozongenerator vor Reaktionsbeginn generell 15min lang bis zu einer konstanten Ozonbildung betrieben. Das entstehende Ozongemisch wurde dabei über den Bypass direkt der Entsorgung zugeführt. Der zweiten Weg beschreibt den Weg des Ozongemisches durch die Analyseeinheit. Dabei wurden drei Gaswaschflaschen hintereinander geschaltet. Wurde der Gehalt an Ozon im Gemisch analysiert, so wurde in der mittleren Flasche schwefelsaure Kaliumjodidlösung vorgelegt. Nach definierter Durchflusszeit des Ozongemisches wurde die Menge an Ozon im Gemisch durch Titration mittels Natriumthiosulfat bestimmt. Die vor- und nachgeschalteten Waschflaschen wurden zum Schutz der Apparatur vor der wässrigen Lösung benötigt.

Der dritte Weg wurde zur Reaktion des Ozon/Sauerstoffgemisches mit dem Zellstoff benutzt. Dabei wird das Ozon durch einen modifizierten Vakuumverdampfer geleitet. Der Zellstoff wurde dabei in einem 2ltr. Rundkolben vorgelegt. Die gewünschte Reaktionstemperatur wurde durch 15 minütige Rotation des mit Zellstoff gefüllten Kolbens im temperierten Wasserbad eingestellt. Anschließend wurde mittels eines Teflonschlauches das Ozongemisch in den Zellstoff eingebracht. Zur homogenen Verteilung des Ozons im Kolben wurde der Teflonschlauch am Austrittsende ca. 10cm lang mit 0,5-1mm großen Löchern versehen. Während der Reaktion wurde der Kolben in Rotation versetzt, so dass der Zellstoff am Teflonschlauch vorbeigeführt wird und es zu einer intensiven Vermischung des Ozons mit dem Zellstoff kam. Die zugesetzte Ozonmenge während der Reaktion wurde über die Behandlungsdauer eingestellt. Zur Beendigung der Reaktion wurde der Kolben mit Druckluft gespült. Nach abgeschlossener Ozonbehandlung wurde der Zellstoff mit Wasser aus dem Kolben gespült und intensiv über dem Papiermaschinensieb gewaschen. Nach 15min Schleudern wurde der Zellstoff in PE-Beuteln zur weiteren Verarbeitung im Kühlschrank aufbewahrt.

6.3.3 Durchführung der Peroxidstufe (P-Stufe)

Die definierte Menge an feuchtem Zellstoff wurde in einen Kunststoffbeutel (PE) eingewogen. Anschließend wurde die Hälfte der Gesamtwassermenge (deionisiertes Wasser) und NaOH hinzugegeben. Die Gesamtwassermenge ergibt sich aus dem Gehalt des Wassers im feuchten Zellstoff, der zugegebenen Wassermenge und dem Wasser in der Bleichmittellösung. Die so erhaltene Zellstoffsuspension wurde im temperierten Wasserbad auf die gewünschte Temperatur eingestellt (Dauer: ca. 15-30min). Im Anschluss wurden die erforderlichen Mengen an Wasserstoffperoxid und Restwasser zugegeben und die so erhaltene Zellstoffsuspension intensiv durchgeknetet. Über die Reaktionsdauer wurde der mit einem Gewicht beschwerte Kunststoffbeutel ins temperierte Wasserbad gelegt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Zellstoffsuspension auf eine Stoffdichte von 3% mit Wasser aufgefüllt, 60s mit Hilfe des Blitzmischers aufgeschlagen und anschließend mit Leitungswasser über einem Papiermaschinensieb bis zur Neutralität gewaschen. Nach 15min Schleudern wurde der Zellstoff in PE-Beuteln zur weiteren Verarbeitung im Kühlschrank aufbewahrt.

6.3.4 Durchführung der Chlorstufe (C-Stufe)

Für die Chlorbleiche wurde eine 50g otro entsprechende Menge Zellstoff in eine 2000ml fassende Weithalsflasche mit Schliffstopfen eingewogen. Um die Stoffdichte von 3% zu erreichen, müssen in der Bleichflotte insgesamt 1667ml Wasser vorhanden sein. Diese Menge an Wasser setzt sich aus dem Wassergehalt des Zellstoffs, dem Verdünnungswasser und dem Chlorwasser zusammen. Das

Verdünnungswasser wurde zuerst zum Zellstoff gegeben und gut vermischt. Anschließend wurde das Chlorwasser zugesetzt und gründlich durchmischt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Zellstoff auf einem Papiermaschinensieb gründlich gewaschen, abgeschleudert (15min Wäscheschleuder) und zur Weiterverarbeitung im Kühlschrank aufbewahrt.

6.3.5 Durchführung der alkalische Extraktionsstufe (E-Stufe)

Im Anschluss an die Chlorbleiche wurden die Zellstoffe generell einer alkalischen Extraktion unterzogen. Dazu wurden 0,75g NaOH in der berechneten Wassermenge (1000ml abzüglich dem Wasser im feuchten Zellstoff) gelöst und der Zellstoff (50g otro) darin gut suspendiert. Nach einer Einwirkdauer von 1h wurde der Zellstoff auf einer Nutsche abgesaugt und über einem Papiermaschinensieb solange gewaschen, bis das Waschwasser farblos blieb. Nach 15 min Schleudern wurde der Zellstoff im PE-Beutel im Kühlschrank aufbewahrt.

6.3.6 Durchführung der Hypochloritstufe (H-Stufe)

Die entsprechende Menge NaOH (pro g Chlor werden 1,41g NaOH benötigt) wurden in der berechneten Menge Verdünnungswasser (1000ml abzüglich der im Zellstoff und im Chlorwasser enthaltenen Wassermenge) gelöst. Zur Herstellung der Hypochloritlösung wurde anschließend die entsprechende Menge Chlorwasser hinzugefügt. Eine 50g otro entsprechende Menge Zellstoff wurde zusammen mit der Hypochloritlösung in einen Kunststoffbeutel gegeben und intensiv miteinander durchmischt. Der Kunststoffbeutel wurde entlüftet und in ein zuvor auf Reaktionstemperatur temperiertes Wasserbad gegeben. Im Laufe der Reaktionszeit (2-6h) wurde in Abständen von 20-30 min der pH-Wert der Bleichflotte bestimmt. Nach Erreichen eines pH-Werts < 9 , wurde 10%ige Natronlauge zugegeben und intensiv vermischt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis der pH-Wert der Bleichflotte wieder > 9 war. Nach beendeter Bleiche wurde der Zellstoff über einem Papiermaschinensieb gründlich gewaschen, geschleudert (15min) und in PE-Beuteln im Kühlschrank bis zur Weiterverarbeitung aufbewahrt.

6.4 Chemische Charakterisierung der Zellstoffe

6.4.1 Bestimmung der Kappa-Zahl

Die Bestimmung der Kappa-Zahl wurde für Zellstoffe mit einem hohen Ligningehalt nach DIN 54 357 durchgeführt⁸⁸.

Für ligninarmer Zellstoffe (Zellstoffe nach C-E-H-Sequenz und O-Z-P-Sequenz) wurde die Mikrokappa-Zahl nach TAPPI bestimmt⁸⁹.

6.4.2 Bestimmung der anionischen Gruppen

Die Bestimmung des Gehaltes an anionischen Gruppen in den Zellstoffen wurde mittels der indirekten Methylenblaumethode durchgeführt⁹⁰. Dabei werden die sauren Gruppen an den Zellstoffen quantitativ mit dem Methylenblau-Kation ausgetauscht. Die Verarmung der Lösung an Methylenblau wird dann kolorimetrisch bestimmt.

Zur kolorimetrischen Bestimmung des Gehaltes an anionischen Gruppen in den Zellstoffen wurden ca. 1,5g des Zellstoffes (entsprechend ca. 0,5g otro Zellstoff) in einen 250ml Erlenmeyerkolben gegeben. Zur Probe dosiert man 50ml einer 1m wässrigen Methylenblau-Lösung und 50ml eines Borat-Puffers (1,240g Borsäure und 21ml 0,1N Natronlauge mit H₂O in einem 1000ml Messkolben). Die so erhaltene Suspension wurde in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben für 1h auf einem Magnetrührer gerührt. Anschließend wurde ein Teil (ca. 80ml) der Suspension entnommen und 30min lang bei 5000 Umdrehungen/min zentrifugiert. Vom Überstand wurden 10ml aus dem Zentrifugenröhrchen entnommen und in einen 250ml Messkolben überführt. Nach Hinzufügen von 10ml 0,1N Salzsäure wird der Kolben bis zum Eichstrich mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde die Absorption bei $\lambda=663\text{nm}$ in einer 1cm Küvette gemessen. Zur Ermittlung der Extinktion der Blindprobe wurde analog verfahren, jedoch ohne Zellstoffprobe.

Die Menge an anionische Gruppen im Zellstoff [mmol/kg] ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\Delta = \frac{2500}{m * g} * [E_0 - E * x]$$

wobei bedeutet:

g	=	Einwaage der Probe (otro) [g]
Δ	=	Menge an anionischen Gruppen [mmol/kg]
m	=	Steigung der Eichgeraden (72,586 l/mmol)
E_0	=	Extinktion der Blindprobe
E	=	Extinktion des Probenüberstandes
X	=	Feuchtigkeitskorrekturfaktor $\left[\frac{100\text{ml} + \text{Wassergehalt der Probe}}{100\text{ml}} \right]$.

6.4.3 Bestimmung der Carbonylgruppen

Zur Bestimmung der Carbonylgruppen⁹¹ in den Zellstoffen wurde 1g Faserstoffmaterial für 16h in einem 300ml Erlenmeyerkolben mit 100ml 0,02n Ca-Acetatlösung behandelt. Das Fasermaterial wurde unter Zusatz von Ca-Acetatlösung in eine G3-Fritte überführt, abgesaugt und mit Ca-Acetatlösung gewaschen. Die Probe wurde dann in den Kolben zurückgeführt und mit 100ml Oximierungslösung (0,5mol/l Hydroxylammoniumchlorid, 0,5mol/l Ca-Acetat, pH-Wert = 5,5) versetzt. Nach 16-stündigem Stehenlassen wurde wiederum über eine G3-Fritte abgesaugt, der Kolben zweimal mit 0,02n Ca-Acetatlösung gewaschen und die Faserprobe gründlich mit der Ca-Acetatlösung gewaschen. Die oximierte Celluloseprobe wurde über eine Dauer von 2h mit 100ml Ca-Acetatlösung nachbehandelt und erneut abgesaugt. Das Fasermaterial wurde sofort in einen 250ml Kjeldahlkolben überführt. Der nun am Fasermaterial gebundene Stickstoff wurde in üblicher Weise nach Kjeldahl bestimmt. Die Bestimmung des Stickstoffblindwertes wurde mit 1g Fasermaterial analog der oben beschriebenen Weise ohne eine Behandlung mit Oximierungslösung durchgeführt.

6.4.4 Bestimmung der Grenzviskositätszahl

Die Bestimmung der Grenzviskositätszahlen erfolgte über Viskositätsmessungen der in Eisen(III)-Weinsäure-Natriumkomplex (EWNN) gelösten Zellstoffproben. Diese wurde nach Zellcheming-Merkblatt IV/50/69 durchgeführt⁹².

6.5 Papiertechnische Untersuchungen

6.5.1 Mahlung der Zellstoffe

Die Mahlung der Zellstoffe vor der Blattbildung wurde nach Zellcheming-Merkblatt V/5/60⁹³ durchgeführt. Hierbei wurden Probenmengen, die jeweils 16g otro Zellstoff entsprachen, zerkleinert und mit soviel entionisiertem Wasser versetzt, dass ein Zellstoff-Wasser-Gemisch von 267g entstand. Dieses Gemisch ließ man 16h quellen und überführte es anschließend quantitativ in die Mahlbüchse der Jokro-Mühle. Nach unterschiedlich langer Mahlung (5, 10 und 20min) wurde die Zellstoffsuspension mit deionisiertem Wasser auf eine Gesamtmenge von 2 Liter gebracht und 2min zu Egalisierung desintegriert. Anschließend wurde der Zellstoff im Verteiler zu einer 0,24%-igen Suspension verdünnt.

6.5.2 Bestimmung des Mahlgrades

Der Mahlgrad der Zellstoffe wurde gemäß Zellcheming-Merkblatt V/7/61⁹⁴ bestimmt. Der Mahlgrad wird in der Einheit [SR] („Schopper-Riegler“) angegeben. Zur

Bestimmung des Mahlgrads wird 1 Liter einer 0,2%-igen Fasersuspension (s. Kap. 6.5.1) in das SR-Messgerät eingefügt. In diesem Messgerät befindet sich ein Verschlussmechanismus, der nach Auslösung die Suspension schlagartig auf ein Sieb freigibt. Je nach Zustand des Faserstoffes fließt das Wasser nun schneller oder langsamer durch das sich bildende Faservlies und das Sieb. Je nach Abflussgeschwindigkeit dieses Wassers fließt es entweder vollständig durch ein kleines Röhrchen am unteren Ende des Messgerätes ab, oder ein Teil wird bei größerer Entwässerungsgeschwindigkeit durch ein etwas oberhalb angebrachtes Rohr in einen Messzylinder geleitet. Diese Menge des oben abfließenden Wassers steht mit dem Mahlgrad in direktem Zusammenhang. Fließt das Wasser schneller ab, so ist die oben abgefangene Menge an Wasser größer und der Faserstoff entwässert schnell. Er hat dann einen niedrigen Mahlgrad. Aus der Menge an Wasser, welches im Messzylinder aufgefangen wurde, lässt sich über die Formel

$$SR = \frac{1000 - z}{10}$$

(mit z = abgefangene Wassermenge in ml) der Mahlgrad ermitteln. Aufgrund der Messanordnung sind dabei maximale SR-Werte von 95 erreichbar. Der Minimalwert für die SR-Werte liegt bei 5.

6.5.3 Blattbildung und Trocknung

Die Blattbildung erfolgte mit Hilfe eines programmgesteuerten Rapid-Köthen-Blattbildners nach Zellcheming-Merkblatt V/8/76⁹⁵. Vor der Blattbildung wurden die Zellstoffe grundsätzlich mit der Jokro-Mühle gemahlen (vergl. Kap. 6.5.1). Nach Abschluss der Mahlung wurde der Zellstoff (16g otro) der Mahlbüchse entnommen und auf 2l mit deionisiertem Wasser aufgefüllt und im Blitzmischer 2min desintegriert. Anschließend wurde die Suspension im Verteiler zu einer 0,24%-igen Suspension verdünnt. Von dieser Suspension wurde für die Herstellung eines Blattes jeweils 1l entnommen, so dass pro Blatt 2,4g Zellstoff zur Verfügung standen. Für die anschließend durchgeführte Blattbildung wurde aus technischen Gründen Leitungswasser verwendet.

6.5.4 Bestimmung der Reißlänge und des Bruchwiderstandes

Zur Bestimmung der Reißlänge wird ein eingespannter Papierstreifen einer Zugbelastung unterzogen, bis es zum Abriss kommt. Der erhaltene Wert (in der Einheit km) gibt die Länge eines Papierstreifens wieder, die der Streifen aufweisen müsste, um durch sein Eigengewicht abzureißen. Unter Bruchwiderstand wird die Höchstkraft verstanden, die zum Zerreißen eines Probestreifens von definierter Breite erforderlich ist⁹⁶. Beide Messgrößen lassen sich mit Hilfe des Gerätes ALWETRON TH1 (Firma AB Lorentzen & Wettre Electronic Stockholm) bestimmen. Zur Messung

wurden die bei Normklima⁹⁷ gelagerten Laborblätter in Streifen von 15mm Breite geschnitten und mit einer Einspannlänge von 100mm in das Messgerät eingespannt. Pro Probe und Mahlgrad wurden mindestens 10 Streifen gemessen. Die Zeit zum Zerreißen des Streifens soll nach DIN-Norm $20s \pm 5s$ betragen. Die Zuggeschwindigkeit des Gerätes wurde entsprechend eingestellt.

6.5.5 Bestimmungen von Weißgrad und Opazität

Der ISO-Weißgrad der Papiere wurde mit einem Photometer ELREPHO 2000 (Lichtelektrischen Reflexionsphotometer) der Firma DATACOLOR GmbH nach TAPPI Test Methode T452 om-92 bestimmt⁹⁸. Die Kalibrierung erfolgte mit einem Bariumsulfatstandard, wobei die tatsächlichen Reflexionswerte von $BaSO_4$ berücksichtigt wurden⁹⁹. Die Messung erfolgte an Vorder- und Rückseite von fünf gestapelten Blättern. Die Opazitäten wurde mit dem selben Gerät nach DIN 53146 bestimmt¹⁰⁰. Dabei wurde die Reflexion über dem Stapel gleicher Papiere und über einer schwarzen Unterlage ermittelt.

6.6 *Simulierung der Alterung von Papier*

6.6.1 Thermische Alterung

Zur Untersuchung der Alterung der Papiere wurden die Proben bei 80°C und 65% relativer Luftfeuchte künstlich gealtert¹⁰¹. Die Messung der Alterungseffekte erfolgte nach Zeiten von 12, 36, 72 und 240h. Nach der Behandlung im Klimaschrank wurden die Blätter vor der erneuten Bestimmung der optischen Größen für 16h unter Normklima (23°C und relativer Luftfeuchtigkeit von 50%) aufbewahrt. Die Auswertung der Vergilbung wurde durch ermitteln der Vergilbungszahl V nach DIN 6167 vorgenommen¹⁰².

6.6.2 Lichtinduzierte Alterung

Für die UV-Vergilbung wurde das Q.U.V.-Schnellbewitterungsgerät der Q-Panel Company/USA benutzt. Das Gerät besitzt ein Betauungssystem und eine Ultraviolettlichtanlage. Bei sämtlichen Versuchen wurde das Betauungssystem des Gerätes außer Betrieb genommen, um nur die UV-Lichtstrahlung auf die Proben einwirken zu lassen. Die Bestrahlung wurde mit UVB-Lampen durchgeführt. Das Intensitätsmaximum lag bei 313nm. Die Proben wurden entsprechend den Halterungen zugeschnitten und in diese eingespannt. Es wurde jeweils nur eine Seite der Probe belichtet. Die Belichtungsdauer betrug 15,30,60,120 und 240min. Anschließend wurden die Proben für 16h dem Normklima (23°C und 50% rel. Luftfeuchtigkeit) klimatisiert und danach im ELREPHO 2000 optisch vermessen. Die Auswertung der Vergilbung wurde durch ermitteln der Vergilbungszahl V nach DIN 6167 vorgenommen.

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Zellstoff mit unterschiedlichen Bleichsequenzen zu bleichen und deren Wirkungen auf die primären und sekundären Zellstoffeigenschaften zu bestimmen.

Dabei sollten entweder chlorhaltige Chemikalien einerseits und sauerstoffhaltige Chemikalien andererseits eingesetzt und miteinander verglichen werden.

Bisher liegen keine solchen systematischen Vergleichsuntersuchungen vor und die unzähligen Literaturangaben zur Zellstoffbleiche beziehen sich auf ganz verschiedene Ausgangsmaterialien und zumeist auf eine sehr komplexe Reaktionsführung.

In der Lignin-Selektivität der unterschiedlichen Bleichmittel bestehen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Chemikalien. Dabei zeigen die sauerstoffbasierenden Bleichmittel im allgemeinen eine schlechtere Selektivität als die chlorhaltigen Bleichmittel. In der Folge zeigen die Zellstoffe, welche mit den unterschiedlichen Bleichsequenzen gebleicht wurden, auch entsprechend voneinander differierende chemische und papiertechnische Merkmale.

In der chlorhaltigen Bleichsequenz wurden die Chemikalien Chlor mit anschließender Natronlaugeextraktion und Hypochlorit verwendet. Für die chlorfreie Bleichsequenz wurden Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffperoxid benutzt. Folgende Bleichstufen wurden für die beiden unterschiedlichen Bleichsequenzen hintereinandergeschaltet:

Sauerstoffhaltige Bleichsequenz : **O - Z - P**

Chlorhaltige Bleichsequenz: **C - E - H**

Dabei wurden die jeweiligen Bleichstufen unter Variation der für die diese Bleichstufe relevanten Bleichbedingungen durchgeführt (vergl. Kap. 3).

Zur Charakterisierung der gebleichten Zellstoffe wurden nach den Bleichen folgende chemische und papiertechnische Messgrößen ermittelt:

Chemische Messgrößen:	Kappa-Zahl
	Carbonylgruppengehalt
	Carboxylgruppengehalt
	Grenzviskositätszahl (GVZ)
Papiertechnische Messgrößen:	Reißlänge
	Weißgrad
	Opazität
	L[*]-, a[*]- und b[*]-Werte
	Thermische Vergilbung
	Lichtinduzierte Vergilbung

Um den Erfolg einer Bleichstufe und somit auch einer kompletten Bleichsequenz zu beurteilen, wurde die **Kappa-Zahl** der Zellstoffe bestimmt. Die Kappa-Zahl gibt an, wie viel Substanz durch Kaliumpermanganat in saurem Medium oxidierbar ist. Da unter diesen Bedingungen Lignin den Hauptteil dieser Substanzen bildet, kann über die Kappa-Zahl eine Aussage über den Ligningehalt in den Zellstoffen getroffen werden. Auf der Seite der chlorhaltigen Chemikalien lässt sich durch den Einsatz von elementarem Chlor die deutlichste Verminderung der Kappa-Zahl um 90% erzielen. In der folgenden Endbleichstufe (H-Stufe) erfolgt dann die maximale Reduzierung der Kappa-Zahl auf einen Wert von 0,4. Dieser Wert wird in der sauerstoffhaltigen Bleichsequenz nach der letzten Bleichstufe (P-Stufe) ebenfalls erreicht. Diese Zellstoffe lassen sich also entsprechend ihrer Kappa-Zahl (Ligningehalt) miteinander vergleichen. Da bei der O-Z-P-Sequenz der Verlust an Lignin aber durch die erste Bleichstufe (O-Stufe) nur maximal 60% beträgt, lässt sich diese Reduzierung aber nur durch eine dreistufige Bleiche erzielen. Hier zeigt sich ein deutlicher Vorteil in der chlorhaltigen Bleichsequenz, welche zur Erzielung desselben Kappa-Zahl-Niveaus nur zwei Bleichstufen benötigt.

Um die Schädigungen der Bleiche auf die molekulare Struktur der Zellstoffe zu ermitteln wurden die **Grenzviskositätszahlen (GVZ)** der Zellstoffe ermittelt. Dadurch lässt sich eine Aussage über die Kettenlänge der Bestandteile der Zellstoffe treffen, wobei der weit überwiegende Beitrag von der Cellulose stammt. Bei beiden Bleichsequenzen werden die Zellstoffe durch die jeweils ersten Bleichstufen (O- und C-Stufe) nur unwesentlich molekular abgebaut. Es wird keine deutliche Veränderung der Grenzviskositätszahlen festgestellt. Auf der Seite der Bleiche mit sauerstoffbasierenden Chemikalien wird aber durch die Ozonstufe eine gravierende

Verminderung und Schädigung der Cellulosen festgestellt. Dieser Verlust ist dabei umso drastischer, je aggressiver die Bedingungen in der Z-Stufe eingestellt werden (1,5%/60°C). In der Endbleichstufe (P-Stufe) der Bleichsequenz O-Z-P verbessert sich die Grenzviskositätszahl dann wieder leicht. Dieser „scheinbare“ Gewinn ist auf ein Extrahieren der löslichen Bruchstücke nach der Z-Stufe in der alkalischen P-Stufe zurückzuführen. In der P-Stufe wurde festgestellt, dass die unterschiedlichen Bleichparameter für die GVZ nahezu keinen Einfluss haben. Für die Zellstoffe, welche mit der H-Stufe endgebleicht wurden, lassen sich Endprodukte erzielen, die eine um ca. 100-300 ml/g höhere Grenzviskositätszahl besitzen als nach der O-Z-P-Sequenz. Dabei wurde festgestellt, dass bei hoher Reaktionstemperatur in der H-Stufe (60°C) ein deutlicher Verlust an GVZ eintritt. Die H-Stufe ist daher deutlich empfindlicher gegenüber einer „falschen“ Fahrweise der Bleiche als die P-Stufe (Kap. 5.1.3.6).

Bei der Betrachtung der Grenzviskositätszahlen wurde festgestellt, dass zum Teil erhebliche Unterschiede zwischen den Zellstoffen nach den einzelnen Bleichstufen und Bleichsequenzen bestehen. Um zu klären, welche strukturellen Veränderungen bzw. Schädigungen, an den Zellstoffen stattgefunden haben, wurde der Gehalt an **Carbonyl-** und **Carboxylgruppen** in den Zellstoffen bestimmt.

Für die **Carbonylgruppen** wurde festgestellt, dass durch die O-Stufe keine CO-Gruppen generiert werden. Der dagegen beobachtete Verlust an CO-Gruppen korreliert dabei mit dem Verlust an Lignin (Kap. 5.1.2.1). Bei den Bleichstufen mit Chlor und Ozon ist mit einem deutlichen Anstieg der Anzahl der Carbonylgruppen zu rechnen. Für beide Bleichstufen lässt sich feststellen, dass der Anstieg vom Bleichmittelzusatz abhängt. Dabei findet man, dass bei der Bleiche mit 1,5% Ozon die Kappa-Zahl nicht mehr verringert wird, die CO-Gruppen aber unverhältnismäßig stark ansteigen. Die Anzahl der Carbonylgruppen korreliert dabei mit der GVZ, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die generierten CO-Gruppen als alkaliempfindliche Bruchstellen an der Cellulose fungieren (Kap. 5.1.3.2). Bei beiden Bleichsequenzen lässt sich die Anzahl der CO-Gruppen durch die abschließende Bleichstufe (H- und P-Stufe) effektiv erniedrigen. Dabei streuen die Messwerte abhängig von den Versuchparametern stark. Im Falle der P-Stufe ist die Reduzierung effektiver, je niedriger der Wasserstoffperoxidzusatz ist. Um jedoch hochweiße Zellstoffe herzustellen, ist ein höherer Peroxidzusatz notwendig, so dass die dann gefundene CO-Gruppenanzahl ca. 25mmol/kg Zellstoff beträgt. Bei der H-Stufe verläuft die Bildung von CO-Gruppen in den Zellstoffen deutlich anders. Hier werden die niedrigsten Werte (5-10mmol/kg) für die hochweißen Zellstoffe erzielt. Hierbei tritt aber eine erhöhte Degradation der Cellulosen ein (Kap. 5.1.2.5).

Bei den **Carboxylgruppen (anionische Gruppen)** wurde herausgefunden, dass in den Stufen O, Z und C keine neuen anionischen Gruppen generiert werden. Extrapoliert man die Werte auf eine Kappa-Zahl von Null, so ergibt sich bei

„vollständiger“ Entfernung der Lignosulfonate ein Gehalt an anionischen Gruppen von 33-35mmol/kg. Dieser Wert würde somit dem Gehalt an anionischen Gruppen im „reinen“ Zellstoff entsprechen. Auffällig ist, dass es selbst bei einem hohen Zusatz an Ozon in der Z-Stufe zu keinem Anwachsen der Anzahl der Carboxylgruppen kommt. Für die P-Stufe ergibt sich ein generelles Anwachsen der anionischen Gruppen in den gebleichten Zellstoffen. Dieser Zuwachs ist dabei umso stärker, je intensiver die Behandlung mit Wasserstoffperoxid ist und dementsprechend auch je höher der Endweißgrad des Zellstoffes ausfällt. Für die H-Stufe zeigte sich, dass die anionischen Gruppen bei hohem Aktivchlorzusatz anwachsen.

Bei den papiertechnischen Eigenschaften zeigt sich für die **Reißlänge** ein Vorteil für die mit chlorhaltigen Chemikalien gebleichten Zellstoffe. Sie behalten nach der Bleichsequenz im Mittel 82% ihrer Ausgangsreißlänge. Für die Zellstoffe nach der O-Z-P-Sequenz ergibt sich ein doppelt so hoher Abfall und die Reißlängen der endgebleichten Zellstoffe behalten im Mittel nur noch 65% ihrer Ausgangsreißlänge (Kap. 5.2.1.6). Dabei entsteht der größte Verlust an Reißlänge bereits in der ersten Bleichstufe (O-Stufe).

Bei den optischen Eigenschaften (**Weißgrad, Opazität und Lab-Werte**) wurde herausgefunden, dass mit sauerstoffhaltigen Chemikalien gebleichten Zellstoffe bessere Endergebnisse erzielt werden als die Zellstoffe ,welche mit chlorhaltigen Chemikalien gebleicht wurden. Sowohl hinsichtlich Weißgrad als auch Lage der a^* - und b^* -Werte am Unbuntpunkt schneiden die Zellstoffe nach der O-Z-P-Sequenz besser ab als Zellstoffe nach der C-E-H-Sequenz. Vergleicht man die Opazitäten der Zellstoffe bei vergleichbaren Weißgraden miteinander, zeigt sich, dass die Zellstoffe, welche mit der TCF-Sequenz gebleicht wurden, höhere Opazitäten (3-5%) haben als die mit chlorhaltigen Chemikalien gebleichten vergleichbaren Zellstoffe.

Um die Gebrauchseigenschaften der Zellstoffe besser charakterisieren zu können, wurde die Vergilbung nach thermischer und nach lichtinduzierter Belastung bestimmt. Durch diese künstliche Alterung lassen sich Aussagen über die Haltbarkeit der aus den unterschiedlich gebleichten Zellstoffen hergestellten Papiere treffen. Bei der **thermischen Alterung** wurde festgestellt, dass sowohl der Ausgangszellstoff (FiSi) als auch die Zellstoffe nach den jeweils ersten Bleichstufen (C- und O-Stufe) eine gute Resistenz gegen die thermische Alterung besitzen. Diese Zellstoffe zeigen gleichfalls auch eine hohe Grenzviskositätszahl. Durch die jeweils zweiten Stufen (Z- und H-Stufe) der unterschiedlichen Bleichsequenzen wird sowohl die Grenzviskositätszahl als auch die Vergilbungsresistenz deutlich vermindert. Dabei schneidet die Bleiche mit Ozon schlechter ab als die Bleiche mit Hypochlorit. Auf der Seite der sauerstoffbasierenden Bleichmittel ergibt sich aber durch die Wasserstoffperoxidstufe eine Verbesserung der thermischen Vergilbung, so dass nach der O-Z-P-Sequenz zwar ein Zellstoff mit niedrigerer Grenzviskosität, aber mit besserer Vergilbungsneigung resultiert (Kap. 5.2.3.1.6).

Für die **lichtinduzierte Vergilbung** wird im allgemeinen das Lignin in den Zellstoffen verantwortlich gemacht. Dies zeigt sich auch zum Teil in dieser Arbeit. Im Verlauf der Bleiche wird der Ligningehalt kontinuierlich vermindert. Dies gilt vor allem für die C-Stufe in der C-E-H-Sequenz und für die O- und Z-Stufe der O-Z-P-Sequenz. Durch diese Stufen wird die Kappa-Zahl bis auf einen Wert von 1 erniedrigt. Gleichfalls reduziert sich auch die Empfindlichkeit der Zellstoffe gegenüber der lichtinduzierten Vergilbung. Die Zellstoffe, welche eine Kappa-Zahl ≈ 1 besitzen, haben dabei nur noch ein Drittel des Vergilbungswertes des unbehandelten Zellstoffs. Auffällig ist dabei, dass die Vergilbungstendenz bei der Bleiche mit elementarem Chlor bereits bei niedrigem Chlorzusatz (1%) einen deutlich geringeren Wert zeigt, obwohl die Kappa-Zahl noch bei 10 liegt. Dies bedeutet, dass durch Chlor zuerst die Stellen am Lignin angegriffen werden, die für eine lichtinduzierte Vergilbung von Bedeutung sind. Wird die Bleiche dann mit der H-Stufe oder der P-Stufe zu hochweißen Zellstoffen weitergeführt, so verschlechtert sich die Vergilbungstendenz beider Zellstoffe wieder. Dabei zeigt sich aber wie im Falle der thermischen Vergilbung, dass die nach der O-Z-P-Sequenz gebleichten Zellstoffe besser abschneiden als die chlorgebleichten Zellstoffe.

Fasst man die gemessenen Werte der unterschiedlichen Bleichsequenzen zusammen, so lässt sich für die endgebleichten Zellstoffe nach der O-Z-P-Sequenz und nach der C-E-H-Sequenz folgendes feststellen: Hinsichtlich der Kappa-Zahl erhält man Zellstoffe, die auf einem vergleichbarem Niveau liegen. Dies gilt auch für den Weißgrad, der wichtigsten durch den Bleichprozess veränderten Größe.

Für die chemischen Veränderungen an den Zellstoffen (GVZ, CO- und COOH-Gruppen) zeigten sich bessere Ergebnisse auf der Seite der mit chlorhaltigen Chemikalien gebleichten Zellstoffe. Dabei wurde jedoch festgestellt, dass durch eine „falsche“ Fahrweise der Endbleichstufe in der C-E-H-Sequenz eine gravierende Schädigung der Zellstoffe eintreten kann.

Vergleicht man die papiertechnischen Eigenschaften miteinander, so zeigte sich ein Vorteile der C-E-H – Sequenz nur bei den Festigkeiten der Zellstoffe. Bei der Opazität und bei den Vergilbungseigenschaften zeigten die mit sauerstoffhaltigen Chemikalien gebleichten Zellstoffe deutlich bessere Eigenschaften als die Zellstoffe nach der C-E-H-Sequenz.

Die gefundenen Unterschiede sind zum Teil überraschend, lassen sich aber im einzelnen durch Mechanismen erklären, die aus der Literatur bekannt sind.

8 Literatur

- ¹ Myreen, B.: Pulp and paper manufacture in transition. Wat. Sci. Tech. **29** (1995), Nr. 5-6, 1-9.
- ² Zellcheming-Merkblatt V/8/76, Herstellung von Prüfblättern aus Halbstoffen mit Hilfe des Rapid-Köthen-Gerätes.
- ³ Gullichsen, J.: The Influence of Temperature and Humidity on the Colour Reversion of Pulp. Pap. ja Puu **47** (1965), Nr. 4a, 215-222.
- ⁴ Beyer, M.; Bäurich, Ch.; Fischer, K.: Mechanismen der licht- und wärmeinduzierten Vergilbung von Faserstoffen. Das Papier **49** (1995), Nr. 10A, V8-V14.
- ⁵ Reinhardt, B.; Arneberg, U.: Einfluß von Hilfsmitteln auf die Papiervergilbung durch Licht und Temperatur. Wochenbl. f. Papierf. **115** (1987), Nr.6, 223-230.
- ⁶ DIN 6167, Beschreibung der Vergilbung von nahezu weißen oder farblosen Materialien. Januar 1980.
- ⁷ Lachenal, D.; Fernandes, J.C.; Froment P.: Behaviour of Residual Lignin in Kraft Pulp Bleaching: Journal of Pulp and Paper Science **21** (1995), Nr.5, J173-J177.
- ⁸ Hernàdi, S.: Change of Functional Groups and Optical Properties of Cellulose During Thermal Ageing. Pap. Ja Puu **59** (1977), Nr. 9, 566-573.
- ⁹ Tomaski, P.; Palasinski; Wiejak, S.: The Thermal Decomposition of Carbohydrates. Part 1 and 2. In: Tipson, R.S.; Horton, D.; Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, Academic Press, San Diego, 1989, vol. 47, 203-343.
- ¹⁰ Kunz, W.: Optische Aufheller in Druckpapieren – Sinn und Nutzen? Wochenbl. f. Papierf. **117** (1989), Nr. 17, 779-790.
- ¹¹ Siegrist, A.E. : Die Anwendung optischer Aufheller in der Papierindustrie, Das Papier **8** (1954) 109–120.
- ¹² Brecht, W. ; Holle, D. ; Volk, W.; Wanka, R.; Die Opazität des Papiers in Theorie und Praxis. Das Papier, **22** (1968) 821-827.
- ¹³ Schmidt, G.: Die optischen Eigenschaften von Papier. Verlag Dr. Martin Sändig GmbH, Walluf, (1976), 62-69.

- ¹⁴ Jiebing, L.; Gellerstedt, G.: On the structural Significance of Kappa Number – measurement. ISWPC (1997), S. G1-1 - G1-4.
- ¹⁵ Lumainen, J.: Vergleichende Mahlung von ECF-, TCF- und chlorgebleichten Zellstoffen. PTS-Vortragsreihe Papierzellstoff- und Holzstofftechnik, **2** (1995) 24-1 – 24-15.
- ¹⁶ Ebeling, K.; Hoppe, J.: Einsatzerfahrung von ECF- und TCF-Zellstoffen in der Papiererzeugung. Wochbl. f. Papierfabrikation **122** (1994), Nr.18, 717-723.
- ¹⁷ Choudens, C.; Angelier, R.; Brochier, B.: ECF- und TCF-Bleiche von Sulfatzellstoffen. Allg. Papierrundschau (1997), 499-503.
- ¹⁸ Sjöström, E.; Eriksson, E.: The influence of carboxyl and carbonyl groups on the brightness stability of bleached pulps. Tappi **51** (1968), Nr.1, 16- 19.
- ¹⁹ Patt, R.; Schubert, H.-L.; Kordsachia, O., Oltmann, E.; Krull, M.: Chlorfrei Bleiche von Sulfite- und ASAM-Zellstoffen im Labor- und Pilotmaßstab. Das Papier **45** (1991), Nr. 10A, V8-V16.
- ²⁰ Gellerstedt, G.: The chemistry of delignification in prebleaching of kraft pulps. Proceedings EUCEPA Florence, **27** (1986), 1-15.
- ²¹ Fengel, D.: Cellulose In: Burchard, W. (Hrsg): Polysaccharide. Berlin: Springer, (1985), 15-24.
- ²² Krässig, H.: Neuere Strukturansichten auf dem Gebiet der Cellulose. Das Papier **33** (1979), Nr.10A, V9-V20.
- ²³ Marchessault, R.H. ; Liang, C.Y.: Infrared spectra of crystalline polysacchrides. III. Mercerized cellulose. J. Polym. Sci. **43** (1960), Nr. 141, 71-84.
- ²⁴ Blackwell, J.; Kolpak, F.J.; Gardner, K.H.: Structures of native and regenerated celluloses. In: Arthur, J.C. (ed.): Cellulose chemistry and technology. Washington: American Chem. Soc., (1977), 42-55.
- ²⁵ Fengel, D.; Wegener, G.: Wood. Berlin: De Gruyter, 1984.
- ²⁶ Freudenberg, K.; Neish, A.C.: Constitution and biosynthesis of lignin. Berlin: Springer 1986.
- ²⁷ Sarkanen, K.V.; Ludwig, C.H. (Hrsg.): Lignins. New York: Wiley, 1971.

- ²⁸ Brauns, F.E.; Brauns, D.A.: The chemistry of lignin. New York: Academic Pr., 1960.
- ²⁹ K. Freudenberg, H. Schlütter; Chem. Ber. **88** (1955), 617.
- ³⁰ Fengel, D.; Wegener, G.: Wood. Berlin: De Gruyter 1983. 132-181.
- ³¹ Parham, R.A.: Structure, chemistry and physical properties of woody raw materials, In: Ingruber, O.V.; Kocurek, M.J.; Wong, A. (Hrsg.): Properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping. 3. Aufl., Atlanta, GA: The Joint Textbook Comitee of the Paper Industry (Pulp and paper manufacture; 1) (1985), 1-89.
- ³² G. Gellerstedt, J. Gierer: The reaction of lignin during acidic sulphite pulping. Svensk. Papperstidn. **74** (1971) 117–127.
- ³³ Beyer, H.; Walter, W.: Lehrbuch der organischen Chemie. 23.Auflage, Hirzel Verlag, Stuttgart, 1998, 38-39.
- ³⁴ Fleury, R.A.; Rapson, W.H.: The Contribution of Alpha-Carbonyl Compounds to the Colour of Groundwood, Pulp Paper Canada **70** (1969), Nr.12, T517-524.
- ³⁵ Nietzki, R.: Chemie der organischen Farbstoffe, Berlin 3.Aufl. 1897.
- ³⁶ Abou-State, M.A.: Effect of Light on High-Yield Pulps. Ind. Pulp Paper **31** (1976), Nr.2, 23-26.
- ³⁷ Leary, G.: The yellowing of Wood by Light and its Significance to other Lignin Discoloration Reactions. 5. Int. Pulp Bleaching Conference. Atlanta, (1970), 149-153.
- ³⁸ Koura, A.; Krause, Th.: Die Alterung von Papier. Teil I: Untersuchungen über die Alterung ligninfreier Faserstoffe. Das Papier **31** (1977), Nr. 10A, V9-V15.
- ³⁹ Gellerstedt, G.; Pettersson, B. : Autoxidation of Lignin. Svensk. Papperstidn. **83** (1980), Nr. 10, 314-318.
- ⁴⁰ Gratzl, J.S.: Lichtinduzierte Vergilbung von Zellstoffen – Ursachen und Verhütung. Das Papier **39** (1985), Nr. 10A, V14-V23.
- ⁴¹ Castellan. A.;Colombo, N.; Vanucci, C.; Fornier de Viollet, P.; Bouas-Laurent, H.: A Photochemical Study of an O-Methylated- α -Carbonyl- β 1 Lignin Model Dimer: 1,2-Di(3',4'-dimethoxyphenyl)ethanone (Deoxyveratroin). J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. **51** (1990), 451-467.

- ⁴² Castellan, A.; Zhu, J.H.; Colombo, N.; Nourmamode, A.; Davidson, R.S.; Dunn, L.A.: An Approach to Understanding the Mechanism of Protection of Bleached High Yield Pulps against Photoyellowing by Reducing Agents Using Lignin Model Dimer: 3,4-Dimethoxy- α -(2'-Methoxyphenoxy)-Acetophenone. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **58** (1991), 263-273.
- ⁴³ Abou-State, M.A.: Effect of Light on High-Yield Pulps. Ind. Pulp Paper **31** (1976), Nr.2, 23-26.
- ⁴⁴ Elstner, E.F.: Der Sauerstoff. Wissenschaftsverlag. Mannheim/Wien/Zürich (1990).
- ⁴⁵ Gierer, J.: The chemistry of delignification. Part I. Holzforschung **36** (1) (1982), 43-51.
- ⁴⁶ Gierer, J.: The chemistry of delignification. Part II. Holzforschung **36** (2) (1982), 55-64.
- ⁴⁷ Eckert, R.C.; Chang, H.-M.; Tucker, W.P.: Oxidative Degradation of Phenolic Lignin Model Compounds with Oxygen and Alkali. Tappi **56** (1973), Nr. 6, 134-138.
- ⁴⁸ Gierer, J.; Imsgard, F.: The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media. Svensk Papperstidn. **80** (1977), 510-518.
- ⁴⁹ Gellerstedt, G.; Gustafsson, K.; Lindfors, E.L.: Structural changes in lignin during bleaching. Nord. Pulp Pap. Res. J. **3** (1986), 14-17.
- ⁵⁰ Johansson, E.; Ljunggren, S.: The kinetics of lignin reactions during oxygen bleaching. Part 4: The reactivities of different lignin compounds and the influence of metal ions on the rate of degradation. J. Wood Chem. Technol. **14** (1994), Nr.4, 507-525.
- ⁵¹ Gratzl, J.S.: Abbaureaktionen von Kohlenhydraten und Lignin durch chlorfreie Bleichmittel – Mechanismen sowie Möglichkeiten der Stabilisierung. Das Papier **41**(1987), Nr.3, 120-130.
- ⁵² Bablon, G.; Bellamy, W.D.; Bourbigot, M.-M.: Fundamental aspects. In: Ozone in water treatment. Lewis publishers. Langlais, B.; Reckhow, D.A.; Brink D.R. (Hrsg.) (1991).
- ⁵³ Criegee, R.: Die Ozonolyse. Chemie in unserer Zeit **7** (1973), Nr.3, 75-81.

- ⁵⁴ Eriksson, T.; Gierer, J.: Studies on the ozonization of structural elements in residual kraft lignins. *J. Wood Chem. Technol.* **5** (1985), 53-84.
- ⁵⁵ Godsay, M.P.; Pearce, E.M.: Physico-chemical properties of ozone oxidized kraft pulps. *Tappi Oxygen Delignification Symp. (San Francisco) Proc.* (1984) 55-70.
- ⁵⁶ Gierer, J.: The chemistry of delignification. A general concept, Part II. *Holzforschung* **36** (1982), 55-64.
- ⁵⁷ Pan, G.Y.; Chen, C.L.; Chang, H.M.; Gratzl, J.S.: Model experiments on the splitting of glycosidic bonds by ozone. In: *The Ekman-Days (Stockholm) Proc.* (1981), Vol.2, 132-144.
- ⁵⁸ Byrd, M.V.; Gratzl, J.S.; Singh, P.S.: Delignification and bleaching of chemical pulp with ozon: a literature review. *Tappi Journal* **75**(1992), Nr.3, 207-213.
- ⁵⁹ Liebergott, N.; van Lierop, B.: *TAPPI Seminar Notes Oxygen/Ozone/ peroxide Pulping Bleaching Seminar 90* (1978).
- ⁶⁰ Gellerstedt, G.; Pettersson, I.; Sundin, S.: Chemical aspects of hydrogen peroxide bleaching. *Int. Symp. On Wood and Pulping Chem. – The Ekman Days. (Stockholm) Proc.* (1981), Vol.2, 120-124.
- ⁶¹ Gierer, J.: Basic principles of bleaching. Part 2: Anionic processes. *Holzforschung* **44** (1990), Nr.6, 395-400.
- ⁶² Dence, C.W.: The reactions of hydrogen peroxide with lignin – current status. *Symp. Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides. (Raleigh) Proc.* (1975), 99-205.
- ⁶³ Agnemo, R.; Gellerstedt, G.: The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part 2: Factors influencing the decomposition of phenolic structures. *Acta Chem. Scand.* **33** (1979), Nr.5, 337-342.
- ⁶⁴ Lachenal, D.; Fernandes, J.C.; Froment, P.: Behaviour of residual lignin in kraft pulp during bleaching. *Int. Pulp Bleaching Conf. (Vancouver) Proc.* (1994), 41-45.
- ⁶⁵ Gellerstedt, G.; Pettersson, I.: Chemical aspects of hydrogen peroxide bleaching. Part 2: The bleaching of kraft pulp. *J. Wood Chem. Technol.* **2** (1982), Nr.3, 231-250.

- ⁶⁶ Lachenal, D.; Soria, L.; De Choudens, C.; Monzie, P.: Optimization of bleaching sequences using peroxide as first stage. Int. Tappi Pulp Bleaching Conf. (Portland) Proc. (1982), 145-151.
- ⁶⁷ Lachenal, D.; Papadopoulos, J.: Improvement of hydrogen peroxide delignification. Int. Symp. On Wood and Pulping Chem. (Paris) Proc. (1987), 295-299.
- ⁶⁸ Gellerstedt, G.: Bleaching and environment. Two compatible concepts. Symp. on Wood and Pulping Chem. (Beijing) Proc. (1993), 9-15.
- ⁶⁹ Lachenal, D.; Fernandes, J.C.; Froment, P.: Behaviour of residual lignin in kraft pulp during bleaching. Int. Pulp Bleaching Conf. (Vancouver) Proc. (1994) 41-45.
- ⁷⁰ Gellerstedt, G.: Bleaching and environment. Two compatible concepts. Symp. on Wood and Pulping Chem. (Beijing) Proc. (1993), 9-15.
- ⁷¹ Gierer, J.; Sundholm, L.: The Reaction of Lignin during Bleaching. Part II. Svensk Papperstidn. **74** (1971), 345-351.
- ⁷² Baczynka, K.: Die Kinetik der Chlordioxidbleiche von Sulfitzellstoffen in der letzten Bleichstufe. Zellstoff und Papier **20** (1971), 170-173.
- ⁷³ Norrstrom, H.; Akerlund, G.: Chlorination of Sulfate Pulp at High Temperature. Pulp Paper Mag. Can. **75** (1974), Nr.6, T219-222.
- ⁷⁴ White, E.Z; Swantz, J.N.; Peniston, Q.P.; Schwartz, H.; McCarthy, J.L.: Mechanism of the Chlorination of Lignin. Tech. Assoc Paper **24** (1941), Nr.1, 178-189.
- ⁷⁵ Jayme, G.; Cheharta, A.: Änderung der Feinstruktur von Zellstoffen während der Bleiche. Einfluß der Behandlung mit Hypochlorit. Das Papier **27** (1973), Nr.6, 213-217.
- ⁷⁶ Larsen, L.E.; Partridge, H.V.: in: Singh, R.O. (Hrsg.): The bleaching of pulp 3rd rev. ed. (1979), 101-112.
- ⁷⁷ Kraft, F.: Pulp and Paper Manufacture 2nd ed. McGraw-Hill Book Company, New York (1969), 647.
- ⁷⁸ TAPPI Technical Information Paper - TIP 0606-21: "Recommended Pulp Bleaching Stage Designation Method" (1988).

- ⁷⁹ Singh, R.P.: Tappi Journal **65** (1982), Nr. 2, S.45ff.
- ⁸⁰ Grantzl, J.S.: Lichtinduzierte Vergilbung von Zellstoffen – Ursachen und Verhütung. Das Papier **39** (1985) Nr.10A, S.V14-V23.
- ⁸¹ Brunow, G.; Sivonen, M.: The yellowing of lignin. Part 2. Paperi ja Puu **57** (1975) Nr.4a, S. 215-220.
- ⁸² Kratzl, K.; Claus, P.; Lonsky, W.; Gratzl, J.S.: Model studies on reaction occurring in oxidations of lignin with molecular oxygen in alkaline media. Wood Sci. Technol. **8** (1974), 35-49.
- ⁸³ Sihtola, H.; Anthoni, B.; Hentola, Y.; Palenius; Virkola, N.E.: On the yellowing of pulp. Paperi ja Puu **40** (1958), Nr. 11, 579-584.
- ⁸⁴ Fischer, K.; Bachner, K.; Bäucker, E.: Zusammenhang zwischen Aufbau der Zellwand und Festigkeitseigenschaften bei Faserstoffen von konventionellen und neuen Aufschlussverfahren. Das Papier **49** (1995), Nr. 10A, 289-296.
- ⁸⁵ Richter, U.: Strukturänderungen von Cellulose durch Alkalibehandlung: physikalische und chemische Beurteilungsmethoden. Darmstadt, TH, Dissertation, (1991).
- ⁸⁶ Müller, F.; Loewe, D.; Hunke, B.: Optische Aufheller – neuere Erkenntnisse zu Eigenschaften und Verhalten im Papier. Wochenbl. f. Papierf. **119** (1991), Nr.6, 191-203.
- ⁸⁷ DIN 5033, Farbmessung. Teil 9: Weißstandard für Farbmessung und Photometrie. März 1982.
- ⁸⁸ DIN 54 357, Bestimmung der Kappa-Zahl. August 1978.
- ⁸⁹ TAPPI UM 246.
- ⁹⁰ Philipp, B.; Rehder, W.; Lang, H.: Zur Carboxylgruppenbestimmung in Chemiezellstoffen. Das Papier **19** (1965), Nr.1, 1-9.
- ⁹¹ Dobbeltstein, H.: Chemische und physikalische Mikroanalytik von Cellulose zur Charakterisierung von Fremdgruppen. Aachen, TH, Dissertation, 1979.
- ⁹² Zellcheming-Merkblatt IV/50/69, Prüfung von Cellulose – Bestimmung der Grenzviskositätszahl $[\eta]$ in Eisen(III)-Weinsäure-Natriumkomplex, $EWNN_{\text{mod}(\text{NaCl})}$.

- ⁹³ Zellcheming-Merkblatt V/5/60, Einheitsmethode für die Festigkeitsprüfung von Zellstoffen, E. Mahlung des Zellstoffes.
- ⁹⁴ Zellcheming-Merkblatt V/7/61, Einheitsmethode für die Festigkeitsprüfung von Zellstoffen, G. Prüfung des Entwässerungsverhaltens.
- ⁹⁵ Zellcheming-Merkblatt V/8/76, Herstellung von Prüfblättern aus Halbstoffen mit Hilfe des Rapid-Köthen-Gerätes.
- ⁹⁶ DIN 53 112, Prüfung von Papier und Pappe. Zugversuch.
- ⁹⁷ Zellcheming Merkblatt V/3/62, Lagerung und Vorbereitung des Zellstoffes für die Festigkeitsprüfung.
- ⁹⁸ Tappi Test Method T 452 om-92: Brightness of pulp, paper and paperboard (directional reflectance at 457nm), 1992.
- ⁹⁹ DIN 5033, Farbmessung. Teil9: Weißstandard für Farbmessung und Photometrie. März 1982.
- ¹⁰⁰ DIN 53 146, Bestimmung der Opazität. März 1979.
- ¹⁰¹ DIN ISO 5630, Beschleunigte Alterung. Teil 3: Feuchtwärmebehandlung bei 80°C und 65% relativer Luftfeuchte. August 1993.
- ¹⁰² DIN 6167, Beschreibung der Vergilbung von nahezu weißen oder nahezu farblosen Materialien. Januar 1980.